UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER KONTAKTELIMINIERUNG VON CHLORWASSERSTOFF AUS ÄTHYLCHLORID

Albrecht Heinzelmann

1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545802_0107

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER KONTAKTELIMINIERUNG VON CHLORWASSERSTOFF AUS ÄTHYLCHLORID

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Albrecht Heinzelmann

München 1968

DISSERTATIONSDRUCK· -SCHÖN- München 23 · Belgradstraße 11

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Noller
2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr.h.c. Dr.h.c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1968

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig - Maximilians - Universität München durchgeführt.

Dem Vorstand dieses Instituts, Herrn Prof. Dr., Dr.h.c., Dr.h.c. G.-M. Schwab danke ich herzlich dafür, daß er mir den Arbeitsplatz sowie alle zur Durchführung erforderlichen Mittel zur Verfügung stellte.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Noller, der das Thema stellte und mich in jeder Weise auf das großzügigste unterstützte.

Schließlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Kober, Herrn Dr. R. Letterer und Herrn Dr. K. Seyffarth für viele wertvolle Diskussionen und manche Hilfe.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	EINLEITUNG	7
2	APPARATUR	8
2.1	Strömungssystem	9
2.2	Reaktor	14
2.3	Ofen	15
2.4	Fraktometer	18
3	PRÄPARATE	19
4	MESSVERFAHREN	20
4.1	Bestimmung des Umsatzes	20
4.2	Bestimmung des Eichfaktors	22
4.3	Bestimmung des Anfangsdruckes	24
5	AUSWERTUNG, ERGEBNISSE	27
6	DISKUSSION	39
6.1	Veränderung der Kontaktoberfläche	39
6.2	Diffusion	40
6.3	Rückreaktion	47
6.4	Adsorption	48
6.5	Abschließende Bemerkungen, Mechanismus	57
7	ZUSAMMENFASSUNG	59
8	ANHANG	61
8.1	Abschätzung des freien Reaktorquerschnittes	61
8.2	Gleichgewichtskonstante, Umwandlungsgrad im Dissoziationsgleichgewicht	62
8.3	Verzeichnis der verwendeten Symbole	63
8.4	Literaturverzeichnis	65

1 EINLEITUNG

Daß eine möglichst genaue und vollständige Kenntnis chemischer Reaktionsabläufe in ihren einzelnen submikroskopischen Teilschritten mehr denn je von Bedeutung ist, braucht nicht weiter betont zu werden. Besonderes Interesse verdienen dabei - nicht zuletzt im Hinblick auf die technische Anwendung - die Mechanismen der heterogen katalysierten Gasreaktionen (sogen. Kontaktkatalyse).

Das Studium dieser Reaktionen konzentrierte sich in den letzten Jahren in zunehmendem Maße auch auf Eliminierungen (sogen. Kontakteliminierung). Eliminierungsreaktionen sind solche, bei denen von einem Molekül Gruppen oder Atome abgetrennt werden, ohne daß andere an ihre Stelle treten.

In den meisten Fällen stammen die abgespaltenen Gruppen bzw. Einzelatome von b e n a c h b a r t e n Atomen (sogen. 1,2- oder ß-Eliminierung).

Als Ergebnis entsteht eine Mehrfachbindung,

$$a-X-Y-b \longrightarrow a^+ + X=Y + b^-$$
$$a-X\equiv Y-b \longrightarrow a^+ + X\equiv Y + b^-,$$

wo bei der überwiegenden Zahl aller Reaktanten H für a, C für X und Y und Nucleophile wie Cl, Br, OH, Phenyle, Alkyle für b stehen.

In dieser Arbeit interessiert vor allem die Kontakteliminierung von Chlorwasserstoff. Sie war gerade in jüngster Zeit immer wieder Gegenstand der insbesondere von NOLLER und Mitarbeitern [1-10] sowie PINES [11] durchgeführten Untersuchungen.

Beide Autoren bedienen sich nicht kinetischer Messungen zur Aufklärung mechanistischer Fragen, sondern direkterer Methoden, wie sie möglich geworden sind, seit Chromatographie und Massenspektrometrie als Hilfsmittel zur Verfügung stehen:

d.h. man bringt verschiedene (möglichst in reiner Form vorliegende) Isomere oder Deuterierungsprodukte eines Substrates zur Reaktion und ermittelt chromatographisch bzw. massenspektrometrisch die Primärproduktverteilung, die bei einer cis-Eliminierung (H (D) und Cl in cis-Stellung zueinander) anders ist, als bei einer trans-Eliminierung.

So liegen nunmehr die k i n e t i s c h e n Messungen der Chloswasserstoff-Eliminierung zehn und mehr Jahre zurück [12-16]. Sie wurden mit statischen Apparaturen durchgeführt und hatten eine Kinetik erster Ordnung zum Ergebnis, mit der Einschränkung, daß bei höheren Umsätzen (beginnend bei etwa 50%) eine Abweichung zu niedrigerer Ordnung festzustellen war. Wenn auch "der größte Beitrag zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen zweifellos durch reaktionskinetische Studien erbracht worden ist",[x] so erscheint doch (oder gerade deshalb) im Hinblick auf die in den letzten Jahren erarbeiteten Ergebnisse bezüglich der Längsdiffusion eine Überprüfung der länger zurückliegenden kinetischen Untersuchungen der Eliminierung sehr geboten.

NOLLER, ANDREU, SCHWAB [31] haben den Einfluß von Diffusionseffekten auf die Kinetik anhand der gut erforschten Parawasserstoffumwandlung systematisch studiert. Sie leiteten - ausgehend von einer Gleichung, die DAMKOHLER [29] für die Diffusionskinetik bei homogenen, raumbeständigen Reaktionen erster Ordnung angegeben hat - einen Ausdruck ab, der den Einfluß der Längsdiffusion quantitativ zu erfassen gestattet und sich auch - zuletzt von KOBER [28] - experimentell verifizieren ließ.

Zwar ist es im gegenwärtigen Stadium der Entwicklung noch nicht möglich, bei jeder beliebigen heterogen katalysierten Gasreaktion die Diffusionseinflüsse im Nachhinein rechnerisch zu erfassen und die Ergebnisse dementsprechend zu korrigieren, aber es gelingt, die nunmehr bekannten Kriterien für einen diffusionsungestörten Reaktionsablauf beim Aufbau der Versuchsanordnung zu realisieren.

x) P. SYKES, Reaktionsmechanismen der org.Chemie, Verlag Chemie, 1964.

Nach Maßgabe dieser Kriterien wurde eine Strömungsapparatur entwickelt und mit ihr die Kinetik der Chlorwasserstoff-Eliminierung aus Äthylchlorid an verschiedenen Katalysatoren untersucht.

2 APPARATUR

2.1 Strömungssystem

Da die Untersuchungen am kontinuierlich strömenden Reaktanten bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (Verweilzeiten), verschiedenen Partialdrucken und verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden sollten, mußte eine Strömungsapparatur gebaut werden, die folgende Einstellungen bzw. Messungen erlaubt:

a) Umsatz als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit, T_K = const., $p^o_{\ddot{A}C}$ = const.,
b) Umsatz als Funktion des Partialdruckes, T_K = const., v_V = const., x)
c) Umsatz als Funktion der Temperatur, v_V = const., $p^o_{\ddot{A}C}$ = const.

Alle drei Forderungen bringen bei sorgfältiger Beachtung gewisse Probleme mit sich, die anhand der folgenden Beschreibung der Versuchsanordnung von selbst deutlich werden.

Der Reaktant (Äthylchlorid) befindet sich in einem Verdampfer V, der aus einem länglichen Glaskolben mit aufgesetztem Liebig-Kühler besteht. Kolben und Kühler werden unabhängig voneinander mit Hilfe zweier Umlaufthermostaten thermostatisiert. Bei einfacher Thermostatisierung (des Kolbens) stellt sich nämlich eine konstante Verdampfungsrate nur langsam und unzuverlässig ein. Starke Schwankungen zeigen sich selbst bei geringfügigen Erschütterungen und bei jeder neuen Einstellung am nachfolgenden Strömungssystem. Mit Hilfe des Kühlers lassen sich alle diese Schwierigkeiten umgehen.

Es erwies sich als zweckmäßig, das den Kolben umgebende Bad auf einer Temperatur von ca.23°C zu halten und die Temperatur

x) Verzeichnis der Symbole s.S. 63.

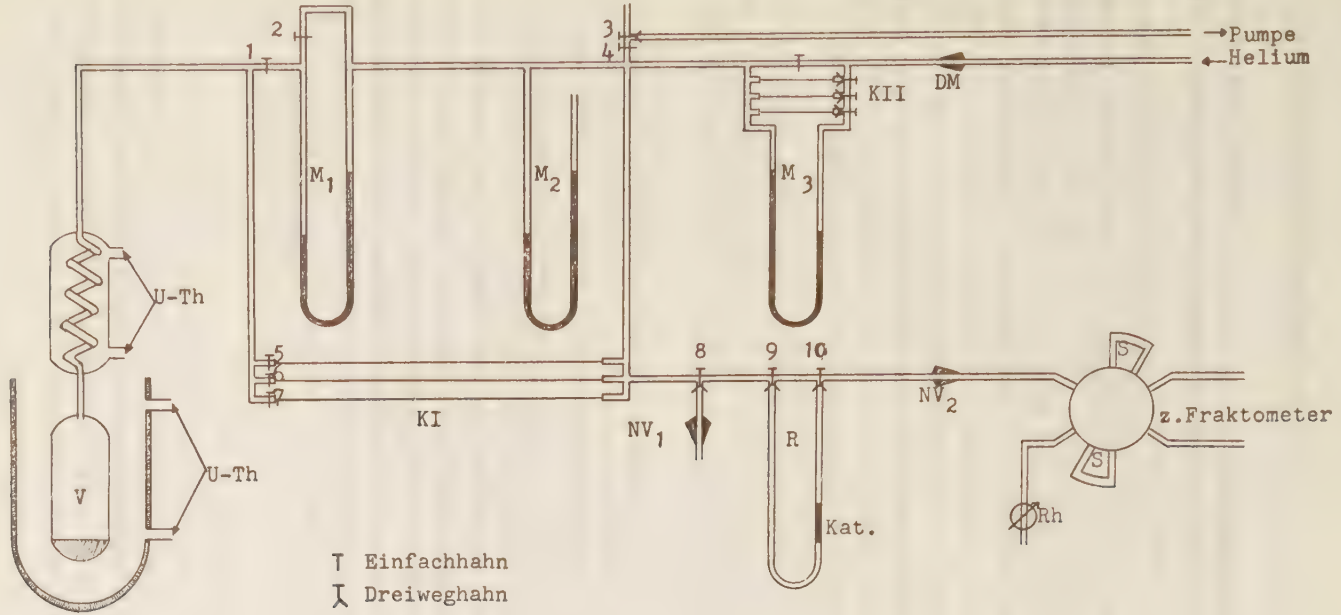


Abb. 1: Strömungssystem

der Kühlschlange auf 14 °C bis 17 °C (je nach der gewünschten Verdampfungsrate) einzustellen. Zwischen der Verdampfung im Kolben und der partiellen Kondensation im Kühler stellt sich in wenigen Minuten ein stabiles Gleichgewicht ein. [Der Druck p in Kühler und Kolben ist um die Summe der von M_1 und M_2 angezeigten Drucke größer als der jeweils herrschende Atmosphärendruck: $p \simeq (720 + 100 + 30)$ mmHg = 850 mmHg (von Versuch zu Versuch etwas verschieden). $Sp._{Äthylchlorid}$ = 12,5 °C bei 1 at.].

Der nun als Gas vorliegende Reaktant strömt durch eine der Kapillaren K I und wird an deren Ende einem Trägergas (Helium) zugemischt (0,3 - 5 Mol % Äthylchlorid). Das Gasgemisch strömt weiter über den im Reaktor R befindlichen Katalysator und durch die "Schleife" S des Gasprobengebers (Abb.2, S.12). Dieser folgt ein Seifenblasenrheometer Rh zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit.

Das Manometer M_1 zeigt den Druckabfall an den Kapillaren 1 an (Hahn 1 ist während der Messung geöffnet, Hahn 2 geschlossen), der ein Maß für den Durchsatz darstellt (Näheres s. Kap. 4.3, S. 24).

Am Manometer M_2 kann der Druck am Kapillaren-Ausgang (bezogen auf den Barometerstand) abgelesen werden. Dieser Wert wird für die Auswertung gebraucht. Zusätzlich dient die Anzeige als Kontrolle bei d e n Messungen, bei denen sich der Anfangsdruck des Äthylchlorids nicht ändern soll (Näheres s. S. 13 und S. 27).

Das Manometer M_3 mißt den Druckabfall jeweils an der(den)-jenigen Kapillaren K II, durch die das Trägergas in die Apparatur eingelassen wird. Die Anzeige ist wieder ein Maß für den Durchsatz, der sich durch den vorgeschalteten zweistufigen Feindruckminderer DM und durch die 7 möglichen Kombinationen der Kapillaren in weiten Grenzen ändern läßt. Vor allem aber gestatten es die Kapillaren, den Druckminderer bei einem für die Betriebssicherheit günstigeren (um den Druck-

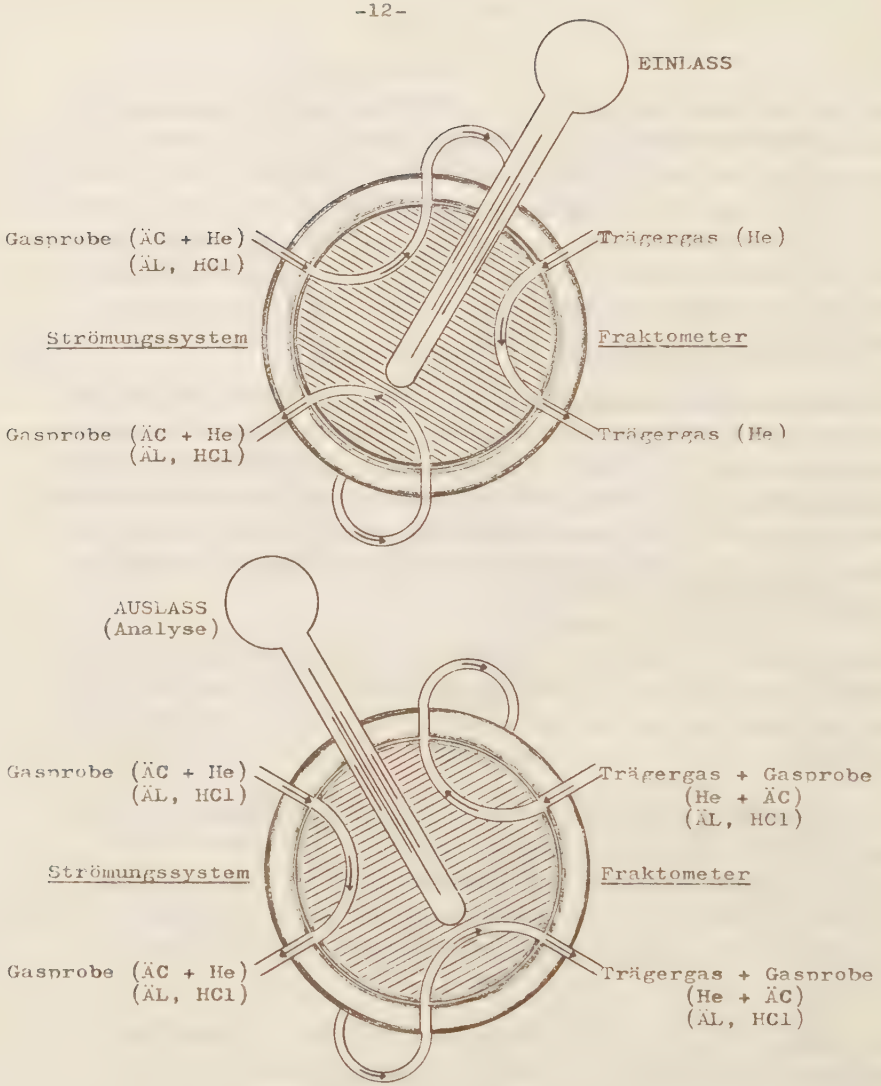


Abb. 2: Gasprobengeber

abfall größeren) Ausgangsdruck zu betreiben. Zudem glätten sie eventuell doch auftretende Druckstöße.

Mit dem Nadelventil NV_1 läßt sich vom Gesamtstrom ein konstanter Teilstrom abzweigen und somit die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor variieren. Das Mischungsverhältnis (Helium/Äthylchlorid) ändert sich dadurch nicht merklich.

Erst wenn ein größerer Teilstrom abgezweigt wird, das Nadelventil NV_1 also bereits ziemlich weit geöffnet ist, verringert sich der Gesamtströmungswiderstand des Systems Nadelventil - Reaktor so, daß es zu einer Druckerniedrigung am Reaktoreingang kommt. Diese Änderung des Gesamtdruckes beträgt auch in ungünstigen Fällen nicht mehr als 6 mmHg (< 1%) und könnte ohne weiteres in Kauf genommen werden, wenn es sich nicht gleichzeitig um eine Änderung des Druckes an den Ausgängen der beiden Kapillarensysteme handelte, der - bei festen Eingangsdrucken - das Mischungsverhältnis Trägergas/Reaktant bestimmt.

Bei den Messungen, die mit konstantem Anfangsdruck des Reaktanten durchgeführt werden sollen, muß mit Hilfe des Nadelventils NV_2 der Gesamtdruck am Reaktoreingang (und den Kapillaren-Ausgängen) wieder auf den ursprünglichen Wert eingestellt werden. Es ist offen, wenn NV_1 geschlossen ist und wird in dem Maße geschlossen, in dem NV_1 geöffnet wird, immer so, daß der Gesamtströmungswiderstand konstant bleibt. Die richtige Einstellung von NV_2 ergibt sich durch den von M_2 angezeigten Druck.

Auf diese Weise konnte die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor ohne Schwierigkeit um den Faktor 40 geändert werden. Sofern das noch nicht ausreichte - es sollte ja möglichst immer ein Bereich von 0 bis wenigstens 80 % Umsatz überdeckt werden - mußte der Trägergasstrom selbst entsprechend verringert bzw. vergrößert werden, wobei dann durch Temperaturänderung am Verdampfer der Äthylchloriddurchsatz so lange geändert wurde, bis (nach Ausweis des Chromatogramms, s.S.26) das Mischungsverhältnis wieder den anfänglichen Wert hatte. Dann

konnte wieder durch entsprechende Einstellungen an den beiden Nadelventilen allein - also unter Umgehung jener zeitraubenden Prozedur - die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor weiter verringert werden.

Durch Hahn 1 kann der Verdampfer vom Strömungssystem getrennt, durch Hahn 2 das Manometer M_1 kurzgeschlossen werden, wenn bei Beginn der Messungen die Apparatur evakuiert wird. Die Dreiwegehähne 9 und 10 gestatten einmal, das Gasgemisch unter Umgehung des Katalysators dem Chromatographen zuzuleiten (Kontrolle und Vergleich) und zum anderen, den Katalysator über Nacht unter Luft- und insbesondere Wasserdampfabschluß aufzubewahren.

2.2 Reaktor

Der Reaktor besteht aus einem Glasrohr (Supremax) und hat die nebenstehend skizzierte U-Form (Abb.3). Der Innendurchmesser beträgt 2,5 mm, die Länge ca. 2 • 630 mm. Am unteren Ende des einen Schenkels ist eine Fritte eingeschmolzen, die den pulverförmigen Katalysator trägt, der - je nachdem - bis zu einer Höhe von 10 bis 160 mm, gleichmäßig über den Rohrquerschnitt verteilt, darüber liegt. Das Gasgemisch aus Helium und Äthylchlorid strömt von unten her zu.

Abb. 3: Reaktor

Da sich zu Versuchsbeginn beim Einlassen des Trägergases in die evakuierte Apparatur mitunter Druckstöße nicht ganz vermeiden lassen, durch die der Katalysator aufgewirbelt und teilweise aus dem Reaktor geblasen wird, wurde oberhalb der Reaktionszone eine kurze Parallelleitung angeschmolzen. Die lineare Strömungsgeschwindigkeit

wird dadurch an dieser Stelle um die Hälfte herabgesetzt. Das genügt, um die genannte Störung zu vermeiden. Dagegen erwiesen sich Pfropfen aus Glaswolle für diesen Zweck als ungeeignet: sie waren entweder für das feinkörnige Pulver noch zu durchlässig oder führten zu einem unerwünscht großen Strömungswiderstand.

Die geeignete (relativ große) Länge des Reaktors ergab sich aus Vorversuchen (mit und ohne Katalysator), bei denen festgestellt wurde, in welchem Umfange das Gasgemisch vorgewärmt werden muß, damit es beim Eintritt in die Reaktionszone eine definierte Temperatur - nämlich die des Ofens - besitzt, weil letztlich diese geregelt und gemessen wird. Dazu wurde mit zwei Thermoelementen (NiCr-Ni) der Temperaturverlauf i m Glasrohr sowie (in jeweils gleicher Höhe) unmittelbar n e b e n i h m untersucht, und zwar unter verschiedensten Bedingungen (Parameter: Ofentemperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Katalysatormenge, Umsatz).

Die endgültige Ausführung von Reaktor und Ofen (s.u.) war dann so, daß bei Versuchsbedingungen keine Differenz zwischen den angezeigten Thermospannungen (NiCr-Ni) festgestellt werden konnte (d.h. $\Delta U < 0{,}02$ mV $\triangleq \Delta T < 0{,}5\ ^{o}C$).

2.3 Ofen

Um das Gasgemisch auf eine konstante und definierte Temperatur vorheizen zu können, muß man den Reaktor über seine ganze Länge auf überall möglichst gleicher Temperatur halten. Auf die beste und zugleich einfachste Weise ließ sich dieses Problem mit einem zylinderförmigen Ofen lösen, bei dem an beiden Enden die Heizwicklungen dichter liegen als in der Mitte, so daß sich zunächst der in Abb. 4 dargestellte Temperaturverlauf 1 zeigt. Wird dann die Innenwand des keramischen Wicklungsträgers (Silit) mit einem Material von guter Wärmeleitfähigkeit (Kupfer) ausgekleidet, so ist die axiale

Komponente des Temperaturgradienten in einem genügend großen Bereich praktisch Null (Kurve 2 in Abb.4).

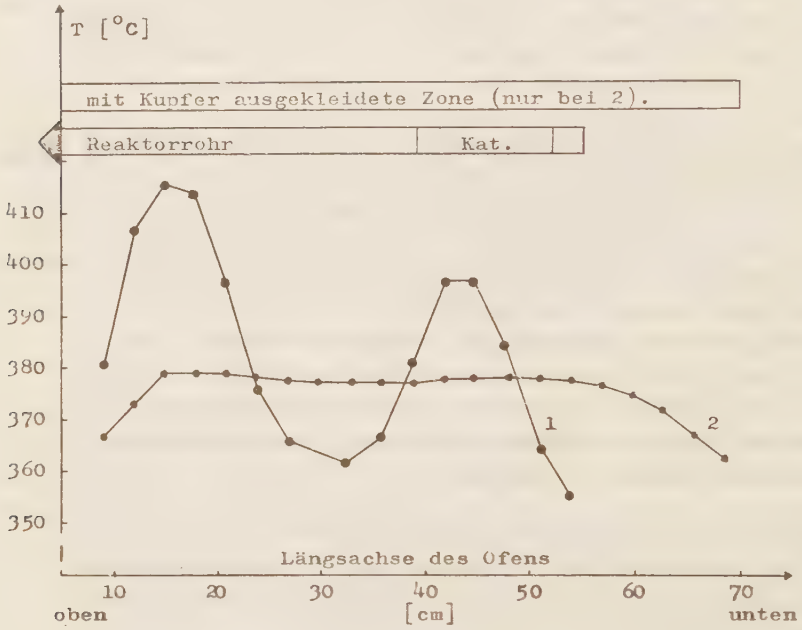


Abb. 4: Axialer Temperaturverlauf im Ofen vor (1) und nach (2) Einsetzen eines Kupferrohres. Näheres s. Text.

Die Temperaturregelung besorgt ein Kontaktthermometer. ($\Delta T < \pm 0{,}5\ ^{o}C$). Dabei wird der Heizstrom zweckmäßig nicht einfach "ein- aus" -geschaltet, sondern dem Ofen in ständigem Wechsel einmal direkt, einmal über einen Schiebewiderstand zugeführt, der dann optimal eingestellt ist, wenn die Umschaltungen in gleichen zeitlichen Abständen erfolgen (s.Abb.6).

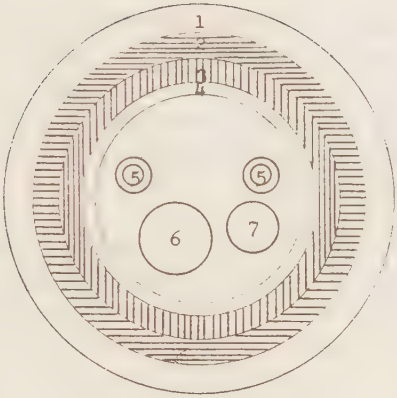


Abb. 5: Ofen im Querschnitt, Maßstab 1:1.
1 Asbestmantel, 2 Heizwicklung, 3 Silitrohr, 4 Kupferrohr, 5 Reaktor, 6 Kontaktthermometer, 7 Thermoelement (NiCr-Ni). In dem dem Thermoelement näheren Schenkel befindet sich der Katalysator.

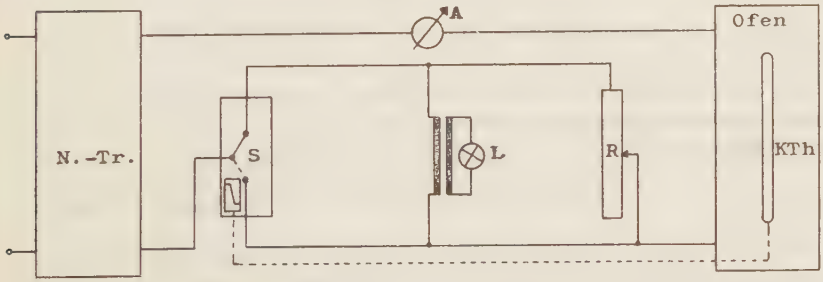


Abb. 6: Heizung des Reaktorofens.
N.-Tr. Netztransformator, S Schaltschütz, L Kontrollampe, R Vorwiderstand, KTh Kontaktthermometer.

2.4 Fraktometer

Die Reaktionsprodukte werden gaschromatographisch mit dem Fraktometer 116 E von Perkin-Elmer analysiert. Dabei strömt das zu analysierende Gasgemisch kontinuierlich durch einen sogen. Gasprobengeber, mit dessen Hilfe durch einfache Betätigung eines Hebels auf 0,5% reproduzierbare Gasmengen in das Fraktometer eingebracht werden können (Abb. 2, S.12).

Im folgenden sind tabellarisch die Bedingungen aufgeführt, die sich für das vorliegende Problem als besonders günstig erwiesen, und die deshalb für a l l e hier beschriebenen Untersuchungen unverändert beibehalten wurden.

Säulenlänge (ca.):	200 cm
Säulendurchmesser:	0,6 cm
Säulentemperatur:	80 °C
Trennmaterial:	30% Apiezon L, C 22 Firebrick 42/60, Beckman Inst.
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Hitzdraht)
Trägergas:	Helium
Strömungsgeschwindigkeit, gemessen am Gasprobenauslaß, reduziert auf 0 °C, 760 Torr:	130 ml/min.

Eine Vergleichsmöglichkeit bietet das hier im Original wiedergegebene Fraktogramm (Abb. 7).

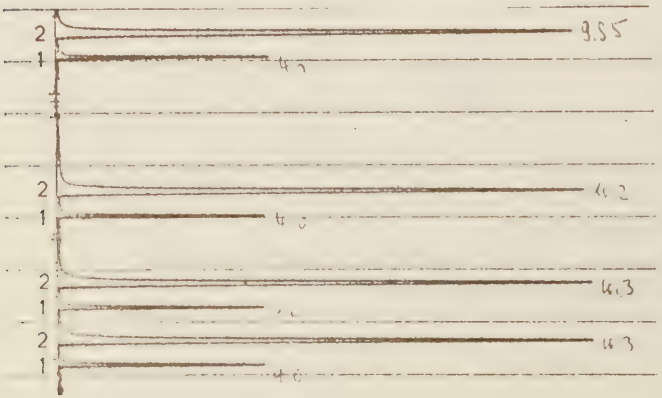


Abb.7

1 Äthylen,
2 Äthylchlorid.

Reihenfolge von unten nach oben.
Abstand 1 - 2 je ca. 20 Sek.

3 PRÄPARATE

An Chemikalien wurden verwendet:

Äthylen	(Druckflasche; Gerling, Holz u. Co., Hanau)	als Eichsubstanz
Äthylchlorid	(Chloräthyl Dr. Henning, chem. rein; Chem. Fabrik Ernst Wedel, Mannheim-Neuostheim)	als Reaktant
Calciumchlorid	($CaCl_2$ für Mikroanalyse, hirsekorngroß, nach Pregl. Mol.-Gew.110,99; Riedel-De Haën)	
Magnesiumsulfat	($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, p.a.; Riedel-De Haën)	
Aluminiumoxid	(Al_2O_3, aktiv, sauer, für Chromatographie; Merck)	als Katalysatoren

Das Äthylen hat einen für unsere Zwecke hinreichend hohen Reinheitsgrad. Chromatographisch sind unter den gegebenen Bedingungen keine Fremdanteile nachzuweisen. Die Form der Peaks und die Retentionszeit sind die gleichen wie bei dem als Reaktionsprodukt entstehenden Äthylen.

Auch das Äthylchlorid ist nach Ausweis der Fraktogramme frei von Beimengungen anderer Stoffe. [Am Boden des Verdampfers zeigten sich jedoch immer wieder einige Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit, wenn im Verlauf einiger Tage insgesamt etwa 100 cm^3 des Reaktanten überdestilliert worden waren. Der Hersteller konnte oder wollte eine Erklärung dafür nicht geben. Der Rückstand trat nicht mehr auf, wenn das Äthylchlorid durch Destillation in den Verdampfer eingebracht wurde.]

Die Katalysatoren werden im Reaktor gesintert und getrocknet (3^h bei 300 °C). Ein Umfüllen ist deshalb nicht nötig, so daß sich jeder Kontakt mit der Luft und vor allem mit dem atmosphärischen Wasserdampf vermeiden läßt. Damit das Sintergut nicht zusammenbäckt und dadurch den engen Reaktor verstopft, wird es laufend mit reichlich Trägergas durchspült. Günstig

in dieser Hinsicht ist es ferner, die Temperatur a l l m ä h l i c h (2 - 3^{h}) auf den Endwert von 300 °C zu steigern.

Mit dem Oberflächenmeßgerät "Areatron" der Firma Leybold-Heraeus wurden die spez. Oberflächen der drei Katalysatoren gemessen. Auch hier - die Substanzen befinden sich dabei im Vakuum - betrug die Ausheiztemperatur 300 °C. Als Mittelwerte aus durchschnittlich 20 Messungen ergaben sich:

$CaCl_2$	6,45 $m^2/g \pm 4\%$
$MgSO_4$	4,08 $m^2/g \pm 8\%$
Al_2O_3	71,0 $m^2/g \pm 4\%$.

4 MESSVERFAHREN

4.1 Bestimmung des Umsatzes

Die Fraktogramme bestehen jeweils aus zwei Peaks ("Signalen"). Der zuerst erscheinende, schmalere, rührt vom Äthylen, der später erscheinende, breitere, vom Äthylchlorid her (die Identifizierung bereitet keinerlei Schwierigkeiten). Der neben dem Äthylen entstehende Chlorwasserstoff liefert keinen Peak im eigentlichen Sinne. Aufgrund seiner ausgeprägten Polarität verläßt er die Säule (nach der Sättigung des Trennmaterials) äusserst langsam und gleichmäßig, was - in anbetracht der geringen Menge - nur zu einer sehr geringfügigen und nahezu konstanten Verschiebung der Nullinie des Schreibers führt. Diese Verschiebung kann, sofern überhaupt erforderlich, elektrisch kompensiert werden und stört die Messungen nicht.

Die Auswertung der Fraktogramme erfolgt nach der "Höhen-Methode". Diese Methode erfordert den geringsten Zeitaufwand (falls man nicht über einen elektrischen Integrator verfügt) und ist hinsichtlich ihrer Genauigkeit in unserem Falle den anderen Verfahren zumindest nicht unterlegen.

Die Voraussetzungen, an die nach KAISER [17] die Höhen-Methode gebunden ist, sind in unserem Falle sämtlich gegeben. Die wichtigste der Bedingungen, nämlich die, daß das Trennsystem nicht

überlastet sein darf, daß es m.a.W. im sogen. linearen Bereich (Halbwertsbreite unabhängig von der Dosierung) betrieben wird, wurde gesondert überprüft. Zu diesem Zweck wurde der Partialdruck des Äthylchlorids in dem über den Katalysator strömenden Gasgemisch (He und ÄC) variiert. Die Halbwertsbreiten beider Peaks erwiesen sich wesentlich über den erforderlichen Bereich (= Versuchsbedingungen) hinaus als konstant. Auch die Linienform blieb unverändert. Da die Peakfläche einerseits der Probenmenge, andererseits - wie eben dargelegt - der Peakhöhe proportional ist, besteht auch zwischen Peakhöhe h und Probenmenge (Masse) Proportionalität. Drückt man letztere etwa durch die Anzahl n der Mole aus, so kann man ansetzen:

$$n_{\ddot{A}C} = g_{\ddot{A}C} \cdot h_{\ddot{A}C}; \quad n_{\ddot{A}L} = g_{\ddot{A}L} \cdot h_{\ddot{A}L} \qquad \langle 1 \rangle$$

(ÄC = Äthylchlorid, ÄL = Äthylen),

oder aber in Analogie dazu für die Partialdrucke

$$p_{\ddot{A}C} = f_{\ddot{A}C} \cdot h_{\ddot{A}C}; \quad p_{\ddot{A}L} = f_{\ddot{A}L} \cdot h_{\ddot{A}L}, \qquad \langle 2 \rangle$$

wobei sich die Faktoren $f_{\ddot{A}C}$, $f_{\ddot{A}L}$ (im Gegensatz zu $g_{\ddot{A}C}$, $g_{\ddot{A}L}$) mit dem Volumen und der Temperatur der Probengeberschleife ändern, so daß man stets auf gleiche Bedingungen reduzieren muß. Im folgenden sind daher durchweg die unter gleichen Bedingungen ermittelten bzw. auf gleiche Bedingungen umgerechneten Faktoren gemeint. Dann gilt:

$$\frac{f_{\ddot{A}C}}{f_{\ddot{A}L}} = \frac{g_{\ddot{A}C}}{g_{\ddot{A}L}} = f. \qquad \langle 3 \rangle$$

$f_{\ddot{A}C}$ und $f_{\ddot{A}L}$ können nicht als einander gleich vorausgesetzt werden. Zur Bestimmung des relativen Umsatzes (= Umwandlungsgrad) genügt bereits die Kenntnis ihres Verhältnisses f.

Schreibt man nämlich die Reaktionsgleichung in der Form

$$n^{o}_{\ddot{A}C}\ C_2H_5Cl \longrightarrow n_{\ddot{A}C}\ C_2H_5Cl + n_{\ddot{A}L}\ C_2H_4 + n_{HCl}\ HCl \qquad \langle 4 \rangle$$

$$\text{mit } n_{HCl} = n_{\ddot{A}L} \text{ und } n_{\ddot{A}C} + n_{\ddot{A}L} = n^{o}_{\ddot{A}C}, \qquad \langle 5 \rangle$$

so erhält man als relativen Umsatz:

$$\varepsilon = \frac{n^{o}_{\ddot{A}C} - n_{\ddot{A}C}}{n^{o}_{\ddot{A}C}} = \frac{n_{\ddot{A}L}}{n_{\ddot{A}C} + n_{\ddot{A}L}} = \frac{g_{\ddot{A}L} \cdot h_{\ddot{A}L}}{g_{\ddot{A}C} \cdot h_{\ddot{A}C} + g_{\ddot{A}L} \cdot h_{\ddot{A}L}}$$

und daraus wegen <3>

$$\varepsilon = \frac{h_{\ddot{A}L}}{f \cdot h_{\ddot{A}C} + h_{\ddot{A}L}} \quad . \qquad \text{<6>}$$

4.2 Bestimmung des Eichfaktors

Man kann natürlich grundsätzlich den "relativen Eichfaktor" f durch eine experimentelle Bestimmung der "absoluten Eichfaktoren" $f_{\ddot{A}C}$, $f_{\ddot{A}L}$ ermitteln, indem man die reinen Stoffe zur Analyse in den Chromatographen einläßt (vorausgesetzt, man verwendet eine Probengeberschleife genügend kleinen Volumens, damit das Trennsystem nicht überlastet wird).

Diese Bestimmung erwies sich jedoch in unserem Falle nur für Äthylen als möglich. Die Messungen mit Äthylchlorid waren dagegen schlecht reproduzierbar (Schwankungen bis zu 10%), vermutlich, weil sich Äthylchlorid bei Zimmertemperatur noch nicht hinreichend "ideal" verhält.

Wir haben deshalb einen anderen Weg eingeschlagen. Er führt zu einem sehr gut reproduzierbaren Ergebnis, liefert darüber hinaus ein wertvolles Kriterium für das einwandfreie Funktionieren des Strömungssystems, gestattet, die Eichung unter den späteren, tatsächlichen Versuchsbedingungen durchzuführen und erfordert - bei raumbeständiger oder wenigstens nahezu raumbeständiger Reaktion - einen nur geringen Zeitaufwand.

Man läßt dabei ein Gemisch aus Trägergas (He) und Reaktant (ÄC) von beliebiger, jedoch konstanter anfänglicher Zusammensetzung ($p^{o}_{\ddot{A}C}$ = const.) über den Katalysator strömen, dessen

Temperatur man mehrmals (noch einfacher kontinuierlich) ändert, so daß sich für ε verschiedene Werte ergeben. Die Temperaturen müssen sich weder konstant einstellen, noch brauchen sie bekannt zu sein.

[Die Umsätze könnten auch durch Änderung der Verweilzeit variiert werden. Doch ist das wegen der Bedingung $p^{o}_{\ddot{A}C}$ = const. wesentlich zeitraubender; denn das Mischungsverhältnis ändert sich etwas bei Änderung der Strömungsteilung und diese Änderung muß stets von neuem kompensiert werden (s.S.13).]

Trägt man nun die Höhen $h_{\ddot{A}C}$, $h_{\ddot{A}L}$ zusammengehöriger Peaks gegeneinander graphisch auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung - bis aufs Vorzeichen - dem relativen Eichfaktor f gleich ist (s. <9>, S.23).

Wäre die Reaktion raumbeständig (was wir der Einfachheit halber zunächst einmal annehmen), so ergäbe sich nämlich aus <5>:

$$p_{\ddot{A}C} + p_{\ddot{A}L} = p^{o}_{\ddot{A}C} \cdot \qquad \langle 7 \rangle$$

Wegen <2> und der Voraussetzung $p^{o}_{\ddot{A}C}$ = const., folgt

$$f_{\ddot{A}C} \cdot h_{\ddot{A}C} + f_{\ddot{A}L} \cdot h_{\ddot{A}L} = \text{const.} \qquad \langle 8 \rangle$$

und nach Division durch $f_{\ddot{A}L}$ wegen <3>

$$f \cdot h_{\ddot{A}C} + h_{\ddot{A}L} = \text{Const.}$$

$$h_{\ddot{A}L} = -f \cdot h_{\ddot{A}C} + \text{Const.} \qquad \langle 9 \rangle$$

Nun ist aber <7> nicht in Strenge richtig, da die vorliegende Reaktion nicht raumbeständig, sondern von einem Volumenzuwachs begleitet ist, so daß für $\varepsilon \neq 0$ $p_{\ddot{A}C} + p_{\ddot{A}L} < p^{o}_{\ddot{A}C}$. Die Abweichung nimmt mit dem Umwandlungsgrad zu, ist aber in unserem Fall wegen der starken "Verdünnung" des Äthylchlorids mit Trägergas (He) auch für große Umsätze noch vernachlässigbar. Mit anderen Worten: die Reaktion ist in unserem Fall praktisch raumbeständig. (Max. Abweichung ca. 3%; berechnet nach der

auf S. 32 (10. Zeile) angegebenen Beziehung mit den Werten p_g = 720 Torr, Δp = 30 Torr, $p^o_{\ddot{A}C}$ = 40 Torr, ε_L = 55%).

Wenn man die Volumenzunahme berücksichtigt, so erhält man statt <7>

$$p_{\ddot{A}C} + p_{\ddot{A}L} = p^o_{\ddot{A}C}/[1 + (\varepsilon_L \cdot p^o_{\ddot{A}C}/p_g)] \qquad \langle 10 \rangle$$

(p_g = Gesamtdruck im Probengeber = Atmosphärendruck).

Auf die Ableitung soll hier verzichtet werden. Man sieht, daß die Eichung zweckmäßig mit kleinem $p^o_{\ddot{A}C}$ durchgeführt wird, weil dann <10> in <7> übergeht und somit (entspr. <9>) die Meßpunkte im gesamten Umsatzbereich auf einer Geraden liegen. Andernfalls ergibt sich eine K u r v e, deren Anfangssteigung (Steigung im Bereich kleiner $h_{\ddot{A}L}$) mit f übereinstimmt. Die Eichgeraden (bzw. -Kurven) im Diagramm auf S. 25 bestätigen diese Überlegungen vollauf. Sie zeigen außerdem, daß das Trennsystem im "linearen Bereich" arbeitet, weil andernfalls f von $p^o_{\ddot{A}C}$ abhängig, d.h. die Steigung verschiedener Geraden verschieden groß wäre. Vor allem aber lassen sie erkennen, daß der Strömungsteil der Apparatur zufriedenstellend funktioniert; denn Geraden können sich nach <9> jedenfalls nur dann ergeben, wenn während einer Eichmessung $p^o_{\ddot{A}C}$ hinreichend konstant ist.

Wie leicht einzusehen ist, bleibt <5> (Bestimmung des Umwandlungsgrades aus den Peakhöhen) von den Betrachtungen über die Raumbeständigkeit bzw. Nichtraumbeständigkeit der Reaktion gänzlich unberührt.

4.3 Bestimmung des Anfangsdruckes.

Zunächst war daran gedacht, den Anfangsdruck des Reaktanten aus dem Gesamtdruck (Atmosphärendruck) und dem Mischungsverhältnis Reaktant/Trägergas zu bestimmen. Letzteres ist gleich

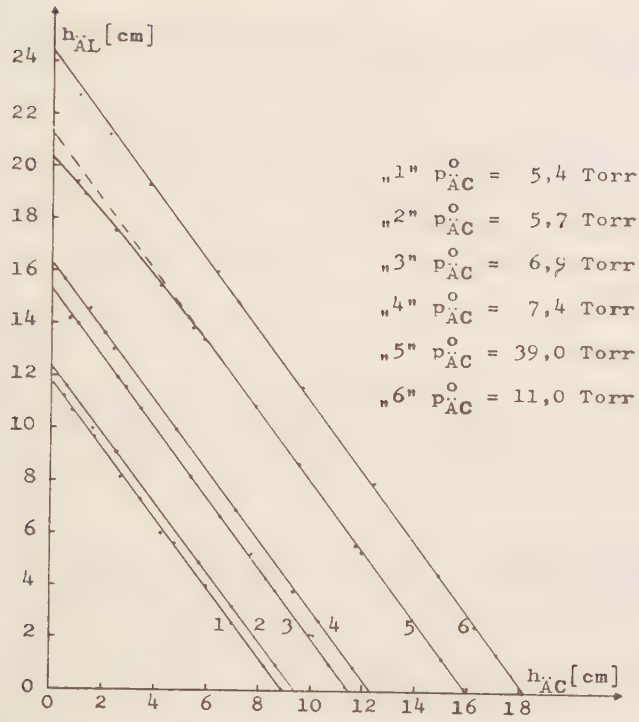


Abb.8: Relativer Eichfaktor bei verschiedenen Partialdrucken (vgl.<9>, S.23). Die Eichlinie mit $p^{o}_{\ddot{A}C}$ = 39 Torr wurde bei vierfach kleinerer Verstärkung aufgenommen.

dem Verhältnis der (Volumen-) Strömungsgeschwindigkeiten der beiden Gase am Ausgang der Kapillaren K I und K II. Nun stellen sich die Strömungsgeschwindigkeiten - wie oben erwähnt - zwar sehr konstant ein, aber es gelingt nicht, sie (mit Hilfe des an den Kapillarenausgängen angeschlossenen Seifenblasenrheometers) reproduzierbar auf den Druckabfall an den Kapillaren zu eichen. Das hat die verschiedensten Gründe, insbesondere die folgenden zwei: der Durchsatz des Äthylchlorids

ist zu gering (günstigstens ca. 1 ml/min) und der Dampf reagiert mit (löst sich in) der Seifenlösung.

Wir haben deshalb untersucht, ob es möglich ist, den Anfangsdruck des Reaktanten chromatographisch, d.h. aus den zur Umsatzbestimmung aufgenommenen Fraktogrammen zu ermitteln: löst man <10> nach $p^o_{\ddot{A}C}$ auf, so ergibt sich

$$p^o_{\ddot{A}C} = \frac{p_{\ddot{A}C} + p_{\ddot{A}L}}{1 - \varepsilon\cdot(p_{\ddot{A}C}+p_{\ddot{A}L})/p_g} \qquad \langle 11\rangle$$

Daraus folgt wegen <2>

$$p^o_{\ddot{A}C} = \frac{f_{\ddot{A}C}\cdot h_{\ddot{A}C} + f_{\ddot{A}L}\cdot h_{\ddot{A}L}}{1 - \varepsilon\cdot(f_{\ddot{A}C}\cdot h_{\ddot{A}C}+f_{\ddot{A}L}\cdot h_{\ddot{A}L})/p_g} \qquad \langle 12\rangle$$

und weiter wegen <3>

$$p^o_{\ddot{A}C} = \frac{f\cdot h_{\ddot{A}C} + h_{\ddot{A}L}}{1/f_{\ddot{A}L} - \varepsilon\cdot(f\cdot h_{\ddot{A}C}+h_{\ddot{A}L})/p_g}\ , \qquad \langle 13\rangle$$

so daß wir mit <6> schließlich

$$p^o_{\ddot{A}C} = \frac{f\cdot h_{\ddot{A}C} + h_{\ddot{A}L}}{1/f_{\ddot{A}L} - h_{\ddot{A}L}/p_g} = \frac{f_{\ddot{A}L}\ (f\cdot h_{\ddot{A}C} + h_{\ddot{A}L})}{1 - f_{\ddot{A}L}\cdot h_{\ddot{A}L}/p_g} \qquad \langle 14\rangle$$

erhalten.

$p^o_{\ddot{A}C}$ kann demnach aus den Peakhöhen berechnet werden, wenn der absolute Eichfaktor $f_{\ddot{A}L}$ für Äthylen bekannt ist.

Man bestimmt $f_{\ddot{A}L}$, indem man reines Äthylen aus einer Druckflasche langsam (zur Vermeidung eines unkontrollierten Druckanstiegs) durch den Probengeber strömen läßt und zur Analyse bringt. Wir haben diese Messungen mit Schleifen verschiedenen Volumens (0,1; 0,25; 1,0 ml) durchgeführt, um festzustellen, ob die Peakhöhen dem Volumen proportional sind (Linearitätskriterium für das Trennsystem).

Sind bei einer solchen Eichmessung T' und V' Temperatur bzw. Volumen der Probengeberschleife, S' der am Verstärker einge-

stellte Verstärkungsfaktor, $h'_{\ddot{A}L}$ die gemessene Peakhöhe, $p'_{\ddot{A}L}$ der Druck des Äthylens (in der Schleife), so gilt wegen <2> zunächst

$$f'_{\ddot{A}L} = \frac{p'_{\ddot{A}L}}{h'_{\ddot{A}L}} = \frac{p_g}{h'_{\ddot{A}L}} \quad (p_g = \text{Atmosphärendruck}). \qquad \langle 15 \rangle$$

Für die Partialdruck-Bestimmung nach <14> ist $f'_{\ddot{A}L}$ jeweils auf die Versuchsbedingungen (T, V, S) umzurechnen:

$$f_{\ddot{A}L} = \frac{V' \cdot T \cdot S'}{V \cdot T' \cdot S} \cdot f'_{\ddot{A}L} \,. \qquad \langle 16 \rangle$$

Wie eine entsprechende Prüfung ergab, ist der Weg vom Reaktor zum Probengeber bei unserer Apparatur so groß, daß sich das Gasgemisch mit Sicherheit auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wenn es ins Fraktometer eingelassen wird ($T = T_{Zi}$).

[Gemeinhin versteht man unter dem "Anfangsdruck" des Reaktanten seinen Partialdruck für $\varepsilon = 0$. Bei Strömungsapparaturen, in denen das Gas ü b e r den Kontakt strömt (Schiffchen-Technik) und statischen Apparaturen ist diese Begriffsbestimmung eindeutig. Strömt das Gas aber d u r c h den Katalysator, und bildet sich dabei ein merklicher Druckabfall aus, so erhebt sich die Frage, auf welche Stelle der Reaktionszone (Beginn, Ende, Mitte) man sich bei der Angabe des Anfangsdruckes beziehen soll.
Alle in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich auf den Druck am Eingang der Reaktionszone, d.h. der nach <14> und <16> ermittelte Wert von $p^0_{\ddot{A}C}$ wird jeweils mit $(1+\Delta p/p_g)$ multipliziert. Dabei ist Δp der Druckabfall, wie er vom Manometer M_2 (s.S.11) angezeigt wird. Bei den Messungen war stets $\Delta p/p_g < 5\%$, so daß der Einfluß auf die Endergebnisse gering ist. Für die "gemessene Kinetik" ist diese Maßnahme überhaupt ohne jeden Belang. Das Für und Wider braucht deshalb nicht weiter diskutiert zu werden.]

5 AUSWERTUNG, ERGEBNISSE

Die Geschwindigkeit r_i einer chemischen Reaktion ist definiert als die in der Zeiteinheit stattfindende Änderung der Stoffmenge (Molzahl) des i-ten Reaktionsteilnehmers:

$$r_i = \frac{dn_i}{dt} \quad \text{bzw.} \quad r_i = -\frac{dn_i}{dt} \qquad \langle 17 \rangle$$

(je nachdem der betreffende Stoff entsteht oder verschwindet, so daß also stets $r_i \geq 0$).

Da heterogen katalysierte Reaktionen nur an der Oberfläche des Katalysators ablaufen, ist es zweckmäßig und üblich, die Reaktionsgeschwindigkeit auf diese zu beziehen:

$$r_{iS} = (\pm)\ \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt} \qquad \langle 18 \rangle$$

(S = Gesamtoberfläche des Katalysators).

Wenn die Reaktion in einem Durchflußreaktor mit konstantem freien Querschnitt[x)] abläuft, so gilt unter verschiedenen Bedingungen, die sogleich im einzelnen genannt werden:

$$r_{iS} = (\pm)\ \frac{dF_i}{dS}\ , \qquad \langle 19 \rangle$$

wo dS die Oberfläche des im Volumenelement $dV = q \cdot dx$ enthaltenen Katalysators ist, während F_i angibt, wie viele Mole der Reaktionskomponente i den Rohrquerschnitt bei x in der Zeiteinheit passieren.

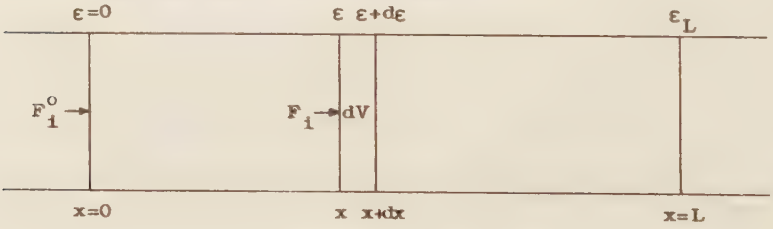


Abb. 9

Die Ableitung von ⟨19⟩ aus ⟨18⟩ findet sich bei DAMKÖHLER [18], z.T. aber auch in den Lehrbüchern der Phys. Chemie [19], so daß hier auf sie verzichtet werden kann.

---

x) d.i. der nicht vom Katalysator erfüllte Anteil des gesamten Rohrquerschnittes q.

<19> ist an folgende Voraussetzungen gebunden [18, 19]:

1. Der Querschnitt des Reaktors ist beidseitig über die eigentliche Reaktionszone hinaus konstant und kreisförmig.
2. Der Temperaturgradient ist beidseitig über die Reaktionszone hinaus Null.
3. Der Katalysator ist gleichmäßig im Reaktionsraum verteilt.
4. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht durch Diffusion der Reaktionsteilnehmer beeinflußt.

Diese Forderungen wurden beim Aufbau der Apparatur berücksichtigt und realisiert. Für die Punkte 1 mit 3 geht das aus der Beschreibung der Versuchsanordnung (S. 14) und aus Abb. 4 (S. 16) hervor. Auf Punkt 4 kommen wir noch ausführlich zu sprechen (s. Kap. 6.2).

Um den Anschluß an meßbare Größen zu bekommen, muß <19> noch etwas umgeformt werden. Bezeichnen wir die Durchströmungsgeschwindigkeit der i-ten Reaktionskomponente am Anfang der Reaktionszone (x = 0) mit F_i^o, so gilt:

$$\varepsilon_i = \frac{F_i^o - F_i}{F_i^o} \quad \text{bzw.} \quad F_i = F_i^o \, (1 - \varepsilon_i) \; . \qquad \langle 20 \rangle$$

Aus <19> und <20> folgt dann weiter:

$$r_{iS} = (\mp) \, F_i^o \cdot \frac{d\varepsilon_i}{dS} = (\mp) \, \frac{F_i^o}{S/L} \cdot \frac{d\varepsilon_i}{dx} \; , \qquad \langle 21 \rangle$$

denn wegen der gleichmäßigen Verteilung des Katalysators ist die Gesamtoberfläche S der Länge L der Reaktionszone proportional, so daß S/L = const. und dS = (S/L) · dx. <21> kann direkt zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden, wenn man einen sogen. Differentialreaktor benutzt, einen Reaktor also, der so wenig Katalysator enthält, daß die Umsätze sehr klein bleiben ($\varepsilon_i << 1$; $r_{iS} \simeq (\mp) \, \frac{F_i^o}{S} \cdot \varepsilon_{iL}$).

Wird die Reaktion, wie in unserem Fall, über einen größeren Umwandlungsbereich verfolgt, so geschieht das per definitionem mit einem Integralreaktor.

Von e i n e r Reaktionsgeschwindigkeit schlechthin kann man dann i.a. nicht mehr sprechen; denn r_{iS} ist eine Funktion von x, sofern die Reaktionsordnung von Null abweicht.

<21> muß also integriert werden:

$$\frac{S}{L} \cdot \int_0^L dx = S = (\mp)\, F_i^o \cdot \int_0^{\varepsilon_{iL}} \frac{d\varepsilon_i}{r_{iS}} \qquad \langle 22 \rangle$$

(ε_{iL} = gemessener Gesamtumwandlungsgrad).

Da nun aber die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Umwandlungsgrad bzw. - was auf das gleiche hinausläuft - von den Partialdrucken der Reaktionsteilnehmer nicht bekannt ist, hat man keine andere Wahl, als eine Reihe plausibler Ansätze für r_{iS} anhand von <22> auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Für die hier zur Diskussion stehende Kontakteliminierung

$$C_2H_5\,Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$$

(im folgenden Text: ÄC $\longrightarrow$ ÄL + HCl)

haben die bisherigen Untersuchungen [14, 15] ergeben, daß - ebenso wie bei der entsprechenden Homogenreaktion [27] -

$$r_{ÄC} = k' \cdot p_{ÄC} \quad , \qquad \langle 23 \rangle$$

allerdings nur bei hinreichend hoher Temperatur (Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der entstehenden Stoffe) und für Umsätze kleiner als 50%. Bei niedrigeren Temperaturen fand man beim Studium der Reaktion in umgekehrter Richtung (Addition) - wie bei der Propylen- bzw. Äthylenhydrierung an Nickelkontakten [20] - ein Geschwindigkeitsmaximum mit der Temperatur [21, 22, 23] bzw. deren zwei [24], was sich neben zusätzlichen Annahmen über die Adsorption der Reaktionsteilnehmer mit einem Geschwindigkeitsgesetz deuten läßt, das die Überlagerung von Addition und Eliminierung enthält. Demzufolge müßte - wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion - bei niedrigeren Temperaturen das Geschwindigkeitsgesetz der E l i m i n i e r u n g fol-

gende Gestalt haben:

$$r_{\ddot{A}C} = k' \cdot p_{\ddot{A}C} - k'' \cdot p_{\ddot{A}L} \cdot p_{HCl} \qquad \langle 24 \rangle$$

Um bei jeder Messung möglichst den gesamten Umsatzbereich erfassen zu können, mußten wir bei Temperaturen von mindestens 280 °C arbeiten. Zwar lassen sich Umsätze um 90% auch bei etwas niedrigeren Temperaturen noch erreichen, jedoch nur mit extrem niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten oder entsprechend großen Mengen an Katalysatorsubstanz. Im einen Fall läßt sich die Verweilzeit nicht mehr genau bestimmen, im anderen ist der Druckabfall am Katalysator so groß, daß der Anfangsdruck des Reaktanten bei Änderung der Verweilzeit (durch Strömungsteilung) nicht konstant bleibt.

Wenn also unter diesen Bedingungen ($T < 280$ °C) auch keine sicheren Meßreihen mehr zu erhalten sind, so zeigen doch die erreichbaren (hohen) Umsätze, daß das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite von Äthylen und Chlorwasserstoff liegt, wenn die Temperatur höher als 280 °C ist. Das stimmt auch mit den Angaben überein, die WOLFF [21] und HOWLETT [25, 26] über die Gleichgewichtskonstante machen[x].

Es ist daher naheliegend, die in ⟨24⟩ enthaltene Rückreaktion zunächst außer Betracht zu lassen und für die Integration von ⟨22⟩ den Ansatz ⟨23⟩ zu verwenden:

$$S = F^{o}_{\ddot{A}C} \cdot \int_{0}^{\varepsilon_1} \frac{d\varepsilon_{\ddot{A}C}}{k' \cdot p_{\ddot{A}C}} \cdot \qquad \langle 25 \rangle$$

[Für verschwindende Stoffe gilt in ⟨22⟩ das untere (positive) Vorzeichen.]

Um die Integration durchführen zu können, muß man wissen, wie $p_{\ddot{A}C}$ von $\varepsilon_{\ddot{A}C}$ (nachfolgend: ε) abhängt:

$$p_{\ddot{A}C} = p^{o}_{\ddot{A}C} \, (1-\varepsilon) \cdot \frac{p_g + \Delta p}{p_g + p + \varepsilon \cdot p^{o}_{\ddot{A}C}} \cdot \frac{p'_g}{p_g + \Delta p} \qquad \langle 26 \rangle$$

x) Detaillierte Angaben dazu finden sich in Kap. 8.2, S. 62.

(p'_g = Gesamtdruck an der Stelle der Reaktionszone, an der der Reaktant zu 100ε % umgesetzt ist).

Die Gleichung <26> soll hier nicht abgeleitet, aber doch kurz erläutert werden. Aus drei Gründen nimmt $p_{\ddot{A}C}$ entlang der Reaktionszone ab:

1.) Äthylchlorid-Molekeln verschwinden. Der Faktor $(1 - \varepsilon)$ ergibt sich aus der Stöchiometrie der Reaktion.
2.) Die Reaktion ist nicht raumbeständig. Aus ihrer Stöchiometrie und der Zustandsgleichung des idealen Gases ergibt sich als relative Volumenzunahme $(p_g+\Delta p+\varepsilon\cdot p^o_{\ddot{A}C})/(p_g+\Delta p)$.
3.) Apparativ bedingt nimmt der Gesamtdruck entlang der Reaktionszone von $p_g+\Delta p$ auf p_g ab (s. Abb. 10, S. 33), sodaß die Teildrucke überall kleiner sind als sie es ohne den Druckabfall wären. Der Faktor $p'_g/(p_g+\Delta p)$ folgt aus der Zustandsgleichung für das ideale Gas und dem Dalton'schen Gesetz von der Addition der Teildrucke.

Aus <25> und <26> erhält man:

$$\frac{p^o_{\ddot{A}C} \cdot S \cdot k'}{F^o_{\ddot{A}C}} = \int_0^{\varepsilon_1} \frac{p_g + \Delta p + \varepsilon \cdot p^o_{\ddot{A}C}}{(1 - \varepsilon) \cdot p'_g} \cdot d\varepsilon \qquad \langle 27 \rangle$$

und daraus (nach dem verallgemeinerten ersten Mittelwertsatz der Integralrechnung)[x]

$$\frac{p^o_{\ddot{A}C} \cdot S \cdot k'}{F^o_{\ddot{A}C}} = \overline{[1/p'_g]} \cdot \int_0^{\varepsilon_1} \frac{p_g + \Delta p + \varepsilon \cdot p^o_{\ddot{A}C}}{(1 - \varepsilon)} \cdot d\varepsilon \quad . \qquad \langle 28 \rangle$$

Die Integration ist nun leicht auszuführen. Für den Mittelwert $\overline{[1/p'_g]}$ setzen wir $1/(p_g + \frac{\Delta p}{2})$, wobei der Fehler mit Sicherheit nicht über 2% liegt; denn entlang der Reaktionszone gibt es (nach dem Mittelwertsatz) eine Stelle ξ mit einem Druck $p'_g(\xi)$ so, daß

$$1/p'_g(\xi) = \overline{[1/p'_g]}.$$

---

x) Dieser Weg wird notwendig, weil nicht bekannt ist, wie p'_g von ε abhängt.

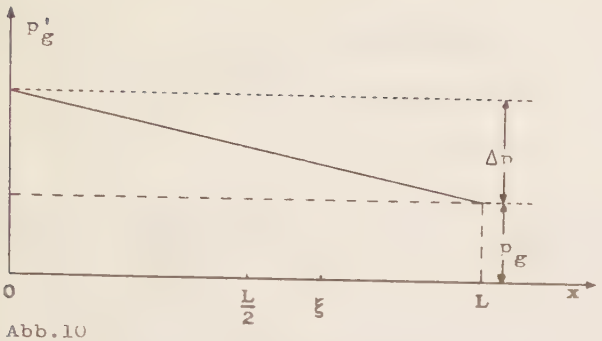


Abb.10

Andererseits ist aber stets

$$p_g \leq p'_g(\xi) \leq p_g + \Delta p \quad . \qquad \langle 29 \rangle$$

Da sich bei allen Messungen die Gesamtdrucke an Reaktorein- und -ausgang um nicht mehr als 4% unterscheiden, weichen sie von ihrem (arithmetischen) Mittel $p_g + \frac{\Delta p}{2}$ um nicht mehr als 2% ab. Das gilt dann nach <29> auch für jeden Druck $p'_g(\xi)$ und wegen

$$\overline{\left[\frac{1}{p'_g}\right]} = \frac{1}{p'_g(\xi)} = \frac{1}{(p_g + \frac{\Delta p}{2})(1 \pm 0{,}02)} \approx \frac{1}{p_g + \frac{\Delta p}{2}} (1 \mp 0{,}02) = \frac{1}{p_g + \frac{\Delta p}{2}} \mp 2\%$$

auch für den Faktor vor dem Integral in <28>.

Schließlich kann man den letzten Ausdruck noch nach Potenzen von Δp entwickeln und wegen $\Delta p/2p_g << 1$ schreiben

$$\overline{\left[\frac{1}{p'_g}\right]} \approx \frac{1}{p_g + \frac{\Delta p}{2}} = \frac{1}{p_g} \left(\frac{1}{1 + \frac{\Delta p}{2p_g}}\right) \approx \frac{1}{p_g}\left(1 - \frac{\Delta p}{2p_g}\right) \quad . \qquad \langle 30 \rangle$$

Damit bleibt in <28> nur noch $F^o_{\ddot{A}C}$ auf meßbare Größen zurückzuführen. Wie nicht im Detail begründet werden soll, gilt:

$$F^o_{\ddot{A}C} = p^o_{\ddot{A}C} \cdot \frac{v_V}{R \cdot T_{Zi}} \cdot \frac{p_g}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot p^o_{\ddot{A}C}} \quad . \qquad \langle 31 \rangle$$

[v_V ist die bei Zimmertemperatur (T_{Zi}) und Atmosphärendruck (p_g) mit dem Rheometer gemessene Volumenströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches.]

Aus <28>, <30>, <31> erhält man nach einigen elementaren Umformungen schließlich:

$$\frac{0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot k'}{v_V} = \left(1 - \frac{\Delta p}{2 p_g}\right) \cdot \left[\frac{p_g + \Delta p + p^o_{AC}}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L p^o_{AC}} \cdot \lg\left(\frac{1}{1-\varepsilon_L}\right) - \frac{0{,}434 \cdot p^o_{AC}}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L p^o_{AC}} \cdot \varepsilon_L \right] \quad \langle 32 \rangle$$

Der Faktor vor der eckigen Klammer ist nur durch den Druckabfall am Katalysator bestimmt und mit diesem während jeder einzelnen Messung konstant. Es ist demnach ohne Einfluß auf die "gemessene Kinetik", wenn wir ihn gleich 1 setzen.

Wenn die Kinetik der obigen Gleichung genügt, d.h. wenn die Reaktion nach der 1. Ordnung abläuft, müssen sich Diagramme vom Typ a ("isobare Kinetik") oder b ("nichtisobare Kinetik") ergeben, je nachdem man den Ausdruck in der eckigen Klammer gegen $1/v_V$ oder p^o_{AC} aufträgt (Abb. 11).

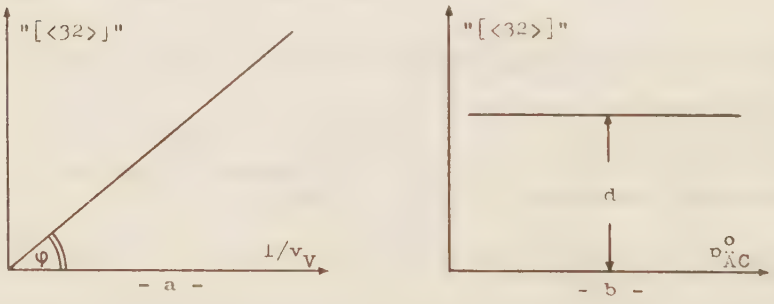
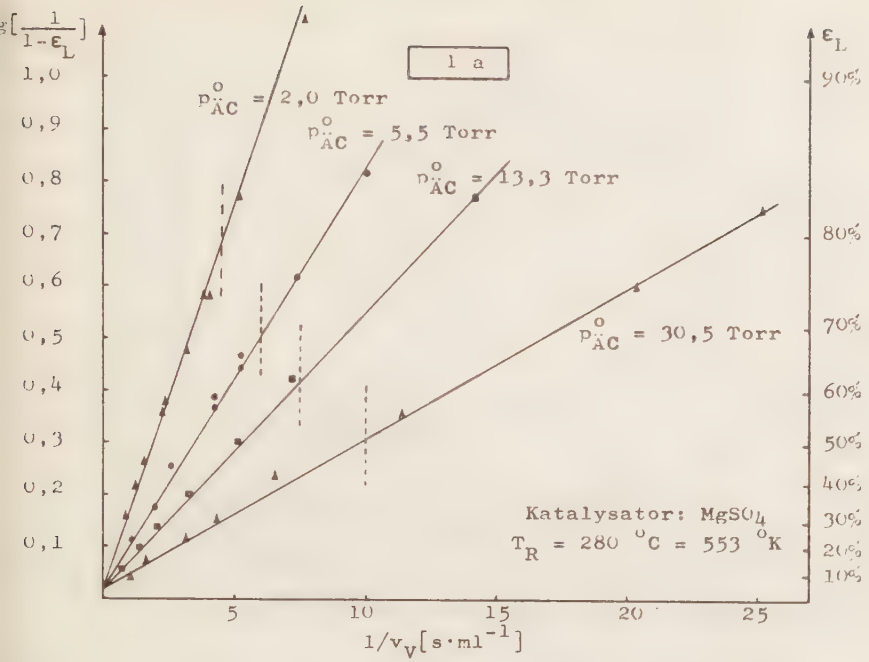


Abb. 11
a) Isobare Kinetik 1. Ordnung ($tg\varphi$ unabhängig von p^o_{AC})
b) Nichtisobare Kinetik 1. Ordnung (d proportional zu $1/v_V$)

Die Diagramme auf den folgenden Seiten spiegeln die tatsächlichen Verhältnisse wider. Damit sie ggf. unabhängig vom vorangegangenen Text verständlich sind, wurde die Ordinate jedoch nicht mit "[<32>]" bezeichnet, sondern mit $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$; denn für Δp, $p^o_{AC} << p_g$ geht <32> , wie es sein muß, über in


1 a
p^o_{AC} = 2,0 Torr
p^o_{AC} = 5,5 Torr
p^o_{AC} = 13,3 Torr
p^o_{AC} = 30,5 Torr
Katalysator: $MgSO_4$
T_R = 280 °C = 553 °K
ε_L
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
5
10
15
20
25
$1/v_V[s \cdot ml^{-1}]$

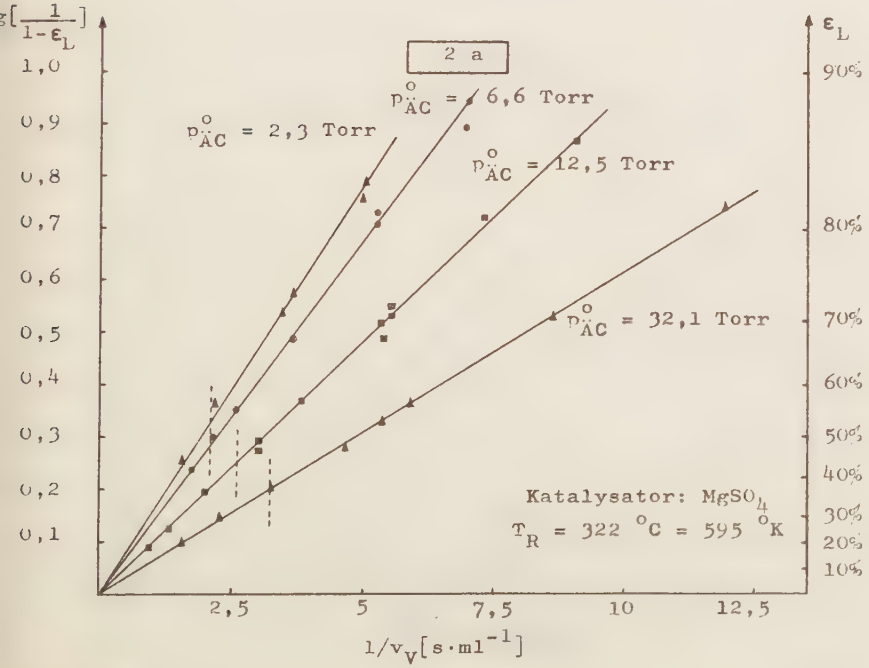
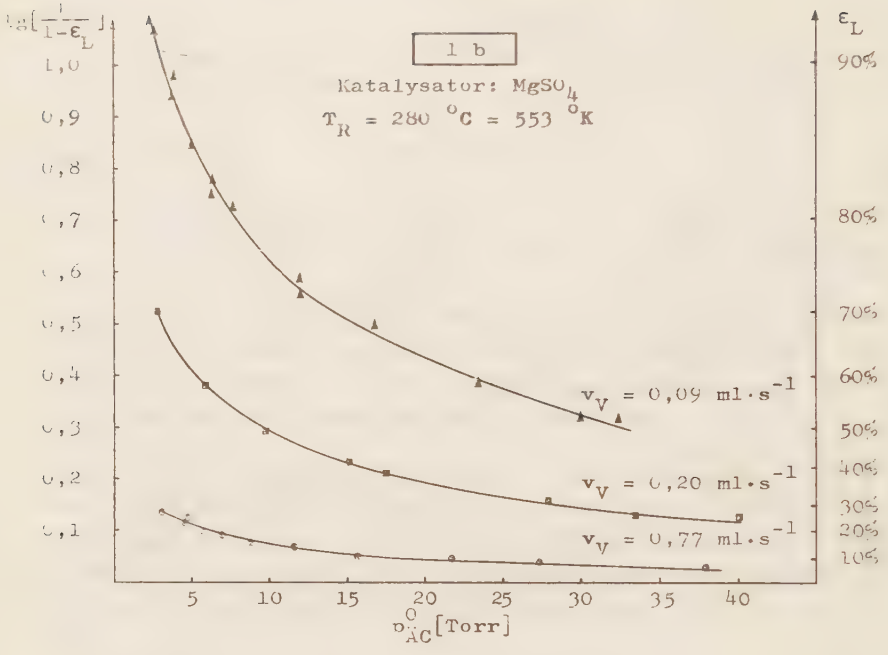

2 a
p^o_{AC} = 2,3 Torr
p^o_{AC} = 6,6 Torr
p^o_{AC} = 12,5 Torr
p^o_{AC} = 32,1 Torr
Katalysator: $MgSO_4$
T_R = 322 °C = 595 °K
ε_L
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
2,5
5
7,5
10
12,5
$1/v_V[s \cdot ml^{-1}]$

Abb.: 12


1 b
Katalysator: MgSO4
T_R = 280 °C = 553 °K
v_V = 0,09 ml·s^-1
v_V = 0,20 ml·s^-1
v_V = 0,77 ml·s^-1
ε_L
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0,9
0,1
5
10
15
20
25
30
35
40
p°_AC [Torr]

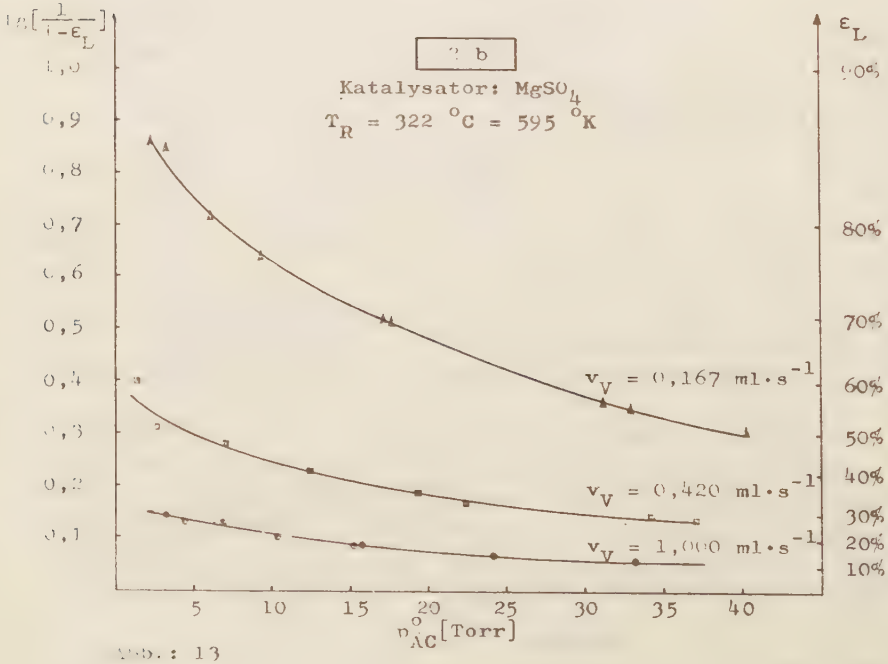
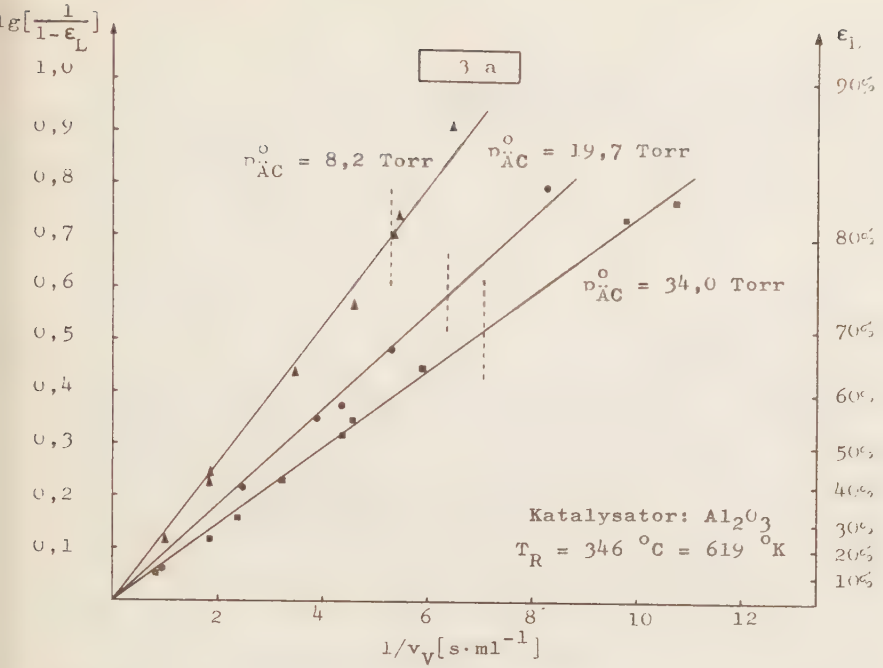

2 b
Katalysator: MgSO4
T_R = 322 °C = 595 °K
v_V = 0,167 ml·s^-1
v_V = 0,420 ml·s^-1
v_V = 1,000 ml·s^-1
ε_L
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0,9
0,7
0,6
0,5
0,4
0,1
5
10
15
20
25
30
35
40
p°_AC [Torr]

Abb.: 13


3 a
$p^o_{ÄC}$ = 8,2 Torr
$p^o_{ÄC}$ = 19,7 Torr
$p^o_{ÄC}$ = 34,0 Torr
Katalysator: Al_2O_3
T_R = 346 °C = 619 °K
ε_L
$1/v_V[s \cdot ml^{-1}]$

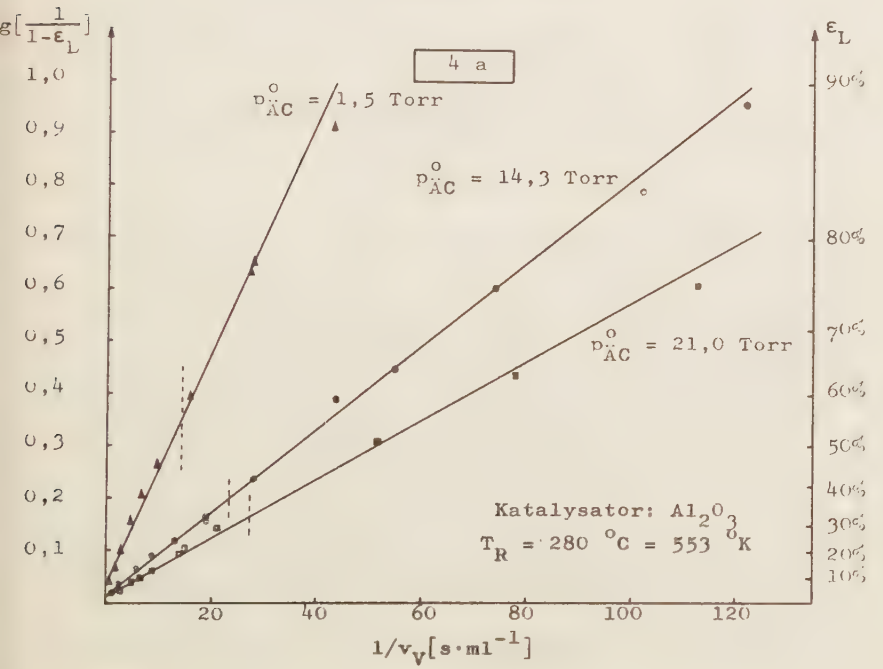
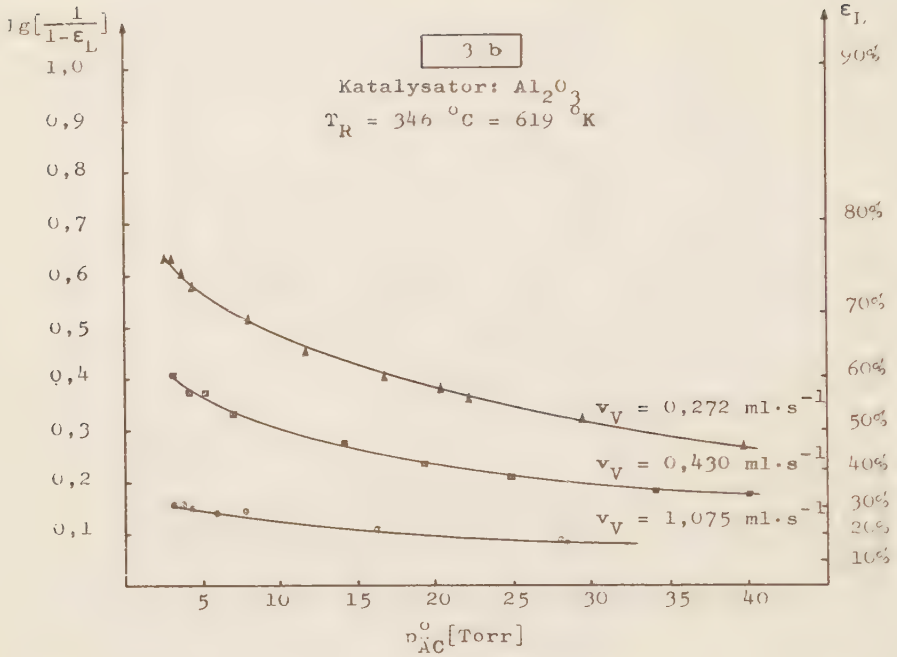

4 a
$p^o_{ÄC}$ = 1,5 Torr
$p^o_{ÄC}$ = 14,3 Torr
$p^o_{ÄC}$ = 21,0 Torr
Katalysator: Al_2O_3
T_R = 280 °C = 553 °K
ε_L
$1/v_V[s \cdot ml^{-1}]$

Abb.: 14


3 b
Katalysator: Al_2O_3
T_R = 346 °C = 619 °K
ε_L
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
v_V = 0,272 ml·s^{-1}
v_V = 0,430 ml·s^{-1}
v_V = 1,075 ml·s^{-1}
$\lg[\frac{1}{1-\varepsilon_L}]$
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
5
10
15
20
25
30
35
40
p^o_{AC}[Torr]

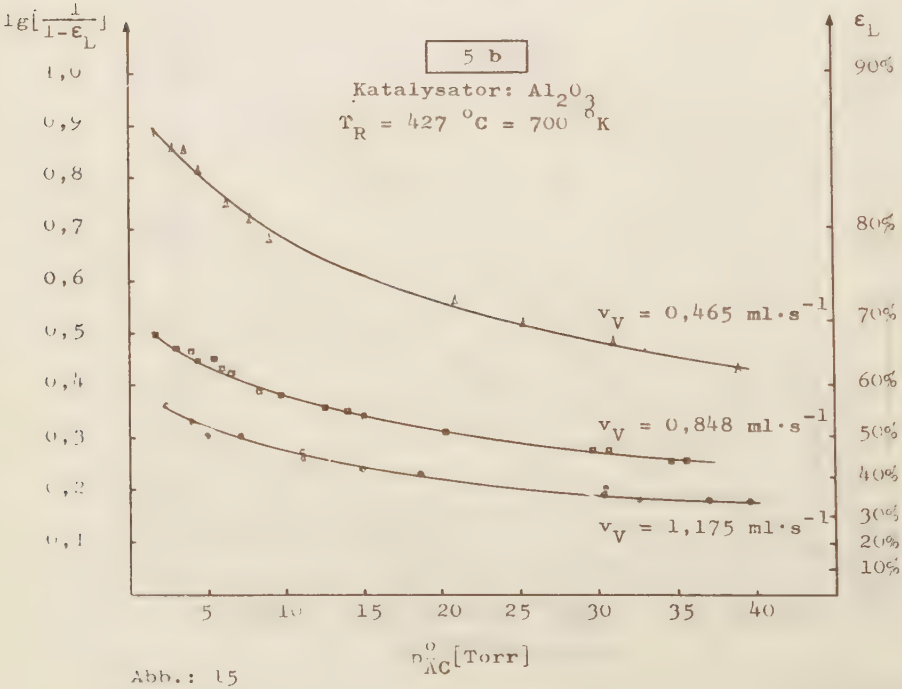

5 b
Katalysator: Al_2O_3
T_R = 427 °C = 700 °K
ε_L
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
v_V = 0,465 ml·s^{-1}
v_V = 0,848 ml·s^{-1}
v_V = 1,175 ml·s^{-1}
$\lg[\frac{1}{1-\varepsilon_L}]$
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
5
10
15
20
25
30
35
40
p^o_{AC}[Torr]

Abb.: 15

$0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot k'/v_V = \lg[1/(1-\varepsilon_L)]$, also in die üblicherweise als Kriterium für die 1. Ordnung angesehene Gleichung bom Typ

$$k'_{rel.} \cdot t = \lg[1/(1-\varepsilon_L)].$$

6 DISKUSSION

Der Vergleich der Diagramme von S. 35 - 38 mit der Abb. 11 von S. 34 zeigt sofort, daß die Kinetik nicht der 1. Ordnung genügt. Es ergeben sich zwar Geraden, wenn $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ x) gegen $1/v_V$ aufgetragen wird, aber ihre Steigungen sind verschieden, genauer: sie sind abhängig vom Anfangsdruck des Reaktanten (Diagrammea). Umgekehrt erweist sich $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ x) bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit als abhängig von p^o_{AC} (Diagramme b).

Damit weichen unsere Ergebnisse von den in früheren Arbeiten [14,15] mitgeteilten ab, nach denen die Kinetik der Reaktion immerhin bis zu Umsätzen von rund 50% der 1. Ordnung gehorcht.

Nachfolgend soll untersucht werden, auf welche der grundsätzlich in Betracht zu ziehenden Ursachen sich die Abweichung von der 1. Ordnung zurückführen läßt.

6.1 Veränderung der Kontaktoberfläche während der Reaktion.

Wenn sich der Kontakt unter dem Einfluß des Reaktanten oder der Reaktionsprodukte chemisch verändert, wenn er also an der Reaktion selbst oder an einer Folge- bzw. Parallelreaktion gewissermaßen als Reaktionspartner teilhat, ohne reproduziert zu werden, so äußert sich das i.a. in einer mehr oder minder stetigen Änderung seiner "Aktivität" während der Messung.

[Von besonderer Bedeutung in dieser Hinsicht sind natürlich aggresive Substrate wie Chlorwasserstoff, bekanntlich aber auch Wasser, namentlich bei Salzkatalysatoren.]

x) eigentlich: der Ausdruck auf der rechten Seite von <32>.

Dadurch kann eine von der "wahren" Kinetik abweichende vorgetäuscht werden. Ob das der Fall ist, läßt sich leicht anhand der Reproduzierbarkeit der Messungen feststellen. Ganz abgesehen davon, daß selbstverständlich bei allen Meßreihen die Variable (v_V bzw. p^o_{AC}) eben aus diesem Grunde in beiden Richtungen geändert wurde, ohne daß sich dabei ein hystereseähnlicher Effekt gezeigt hätte, erweist das folgende Kriterium die Meßpunkte als ausgezeichnet reproduzierbar: zusammengehörige (mit gleicher Nummer[x]) versehene) Diagramme a, b sind, obwohl an verschiedenen Tagen aufgenommen, jeweils in sich konsistent, d.h. man findet für ein bestimmtes Wertepaar p^o_{AC}, $1/v_V$ - von unwesentlichen Abweichungen abgesehen - in beiden den gleichen Umsatz. Wohl ist im ganzen ein geringfügiges Nachlassen der "Aktivität" festzustellen - die Messungen v_V als Variabler (a) liegen zeitlich jeweils vor den anderen (b) - aber es ist ebenso evident, daß darin nicht die Ursache für die Abweichung der Kinetik von der 1. Ordnung liegen kann.

Eine "Vergiftung" der Kontaktoberfläche durch die Produkte ist damit allerdings noch nicht ausgeschlossen. Sie müßte aber mit dem Umsatz zunehmen, sich also bei "isobarer Kinetik" (Diagramm a) in einer mit $1/v_V$ zunehmenden Abweichung der Meßpunkte vom Verlauf der Geraden niederschlagen, so, wie es in Abb. 16 (S. 44) dargestellt ist.

6.2 Diffusion

Bisher und insbesondere bei der Ableitung von <32>, die den Diagrammen zugrunde liegt, wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die an der Katalysatoroberfläche entstehenden Produkte durch Diffusion rasch weggeführt werden. Ist das nicht der Fall, so stauen sich die Reaktionsprodukte in der Nähe der Kontaktoberfläche, und das bedeutet eine Hemmung für den Reaktionsfortgang. Sie kann im Grenzfall so weit gehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich durch die Diffusion des Ausgangsstoffes (Substrates) zum Katalysator bestimmt wird.

x) Gleiche Nummer: gleicher Katalysator, gleiche Temperatur.
a): v_V geändert - b): p^o_{AC} geändert.

Andererseits kann aber auch eine sehr rasche Diffusion zu Störungen führen - jedenfalls in Strömungsapparaturen - nämlich dann, wenn sie in axialer, d.h. in Strömungsrichtung erfolgt, weil sich dabei ja die Verweilzeit des Reaktanten im Reaktionsraum in kaum zu kontrollierender Weise verändert (verkürzt).
Bei der theoretischen Behandlung dieser Transportprozesse unterscheidet man deshalb zwei Fälle: Querdiffusion (radial, also senkrecht zur Strömungsrichtung) und Längsdiffusion (axial, also in Strömungsrichtung). Hinzu kommt bei porösen Katalysatoren die rechnerisch nur bedingt zu erfassende Porendiffusion.
Günstig im Hinblick auf eine ungestörte Reaktionskinetik wäre nach dem eben Gesagten eine schnelle Quer- und eine langsame[x] Längsdiffusion. Beide Forderungen schließen einander nur scheinbar aus; denn inwieweit die Kinetik letzten Endes durch diese beiden Diffusionseffekte beeinflußt wird, hängt nicht allein von der Diffusionsgeschwindigkeit, sondern z.B. auch von den Abmessungen der Reaktionszone ab.

Nach DAMKÖHLER [18] ist bei einer heterogen katalysierten Gasreaktion, die diffusionsungestört nach 1. Ordnung verlaufen würde, der Einfluß der Querdiffusion vernachlässigbar, wenn:

$$\beta = \frac{2{,}303 \cdot v_V \cdot C}{S_V} \cdot \frac{d}{2D} < 0{,}1 \quad , \qquad \langle 33 \rangle$$

wo v_V, S, d, D in gleicher Reihenfolge stehen für Volumenströmungsgeschwindigkeit, Gesamtoberfläche des Katalysators, Durchmesser der Reaktionszone, Diffusionskoeffizient (des Gasgemisches He-ÄC-ÄL-HCl) und C mit der linken Seite von ⟨32⟩ übereinstimmt, so daß man dafür - nach eben dieser Gleichung - näherungsweise $\lg[1/(1 - \varepsilon_L)]$ setzen darf:

$$\beta = \frac{2{,}303 \cdot v_V \cdot d \cdot \lg[1/(1 - \varepsilon_L)]}{2 \cdot S \cdot D} \quad . \qquad \langle 34 \rangle$$

---
x) verglichen mit Reaktions- bzw. Strömungsgeschwindigkeit, alle gemessen etwa in der Einheit 1 Mol·cm^{-2}·s^{-1}.

Selbst wenn wir hier die im Sinne der Ungleichung <33> ungünstigsten Zahlenwerte für die vorkommenden Größen einsetzen, ergibt sich für die Damköhler'sche Kennzahl ß ein weit unter 0,1 liegender Wert:[x)]

v_V (maximal) ca. 1 ml·sec^{-1} (s. Diagramme),
S (minimal) = 3,6 · 10^3 cm^2,
lg[1/(1-ε_L)] (maximal) ca. 1 (s. Diagramme),
d = 0,25 cm (s.S.14).

Etwas problematisch ist der Zahlenwert für den Diffusionskoeffizienten, denn er ist abhängig vom Mischungsverhältnis und damit vom Umwandlungsgrad. Für die Abschätzung von ß können wir uns aber mit einem ungefähren Wert begnügen, indem wir - in anbetracht des hohen Anteils von Helium - D = D_{He} setzen. Wir nehmen auch hierbei den ungünstigsten Fall, d.h. die niedrigste Meßtemperatur (T = 280 °C):
D (720 Torr, 550 °K) ≈ 2,3 cm^2·sec^{-1}.

Damit ergibt sich (als obere Grenze) für die Damköhler'sche Kennzahl:
ß ≃ 3 · 10^{-5} << 0,1.

Demnach sind auf Querdiffusion zurückzuführende Fehler in den Meßwerten nicht enthalten.

Die Längsdiffusion durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen zu unterdrücken, gelingt nicht so leicht.

Die Bedingung dafür, daß der von ihr herrührende Fehler

$\frac{\Delta \lg[1/(1-\varepsilon_L)]}{\lg[1/(1-\varepsilon_L)]}$ unter 1% liegt, lautet,[28]:

$$\psi = \frac{2{,}3 \cdot A \cdot q_L \cdot D}{v_{V(x)}^2 \cdot L} < 0{,}01 \qquad \langle 35 \rangle$$

ψ ist die Damköhler'sche Kennzahl für die Längsdiffusion [29, 30]. Sie setzt sich zusammen aus: "Aktivität" des Katalysa-

x) Zudem tritt diese ungünstige Kombination bei keiner unserer Messungen auf.

tors (A: Zähler des Ausdruckes auf der linken Seite von <32>, also im Fall der "isobaren" Kinetik die Steigung der Geraden. Einheit: 1 cm^3/s), freiem Querschnitt des Reaktionsrohres (q_f: vom Katalysator nicht versperrter Teil des Gesamtrohrquerschnittes q. Einheit: 1 cm^2) x), Diffusionskoeffizient (D: Einheit: 1 cm^2/s), Länge der Reaktionszone (L. Einheit: 1 cm). $v_{V(R)}$ ist die Volumenströmungsgeschwindigkeit im R e a k t o r.

Die folgende Übersicht enthält die zur Berechnung der Kennzahl erforderlichen Zahlenwerte für d i e Meßreihen, die auch für die graphische Darstellung (S. 35, 37) verwendet wurden, sowie die berechneten Kennzahlen selbst.

1	2	3	4	5	6	7	8 xx)
Meßreihe bzw. Diagramm	T_R [°K]	D [cm^2/s]	L [cm]	p^o_{AC} [Torr]	A [cm^3/s]	ψ_{max} [1]	v_V^{-1} (grenz) [s/cm^3]
1 a ($MgSO_4$) S.35	553	2,2	4,5	2,0	0,149	0,030	4,5
				5,5	0,081	0,028	6,0
				13,3	0,053	0,037	7,5
				30,5	0,029	0,063	10,0
2 a ($MgSO_4$) S. 35	595	2,5	1	2,3	0,156	0,060	2,1
				6,6	0,134	0,101	2,1
				12,5	0,096	0,120	2,6
				32,1	0,062	0,136	3,2
3 a (Al_2O_3) S. 37	619	2,6	10	8,2	0,133	0,015	5,3
				19,7	0,092	0,016	6,4
				34,0	0,074	0,023	7,1
4 a (Al_2O_3) S. 37	553	2,2	12	1,5	0,022	0,094	13,9
				14,3	0,008	0,282	23,0
				21,0	0,006	0,172	27,0

Tab. 1
(Längsdiffusionskennzahl)

---

x) s. Kap. 8.1, S.61

xx) Spalte 8 vgl. mit Abb. 16, S. 44

Sie beziehen sich auf die jeweils ungünstigste (kleinste) Strömungsgeschwindigkeit oder - was das gleiche ist - auf den jeweils größten vorkommenden Wert von v_V^{-1}. Die letzte Spalte enthält denjenigen Wert von v_V^{-1}, mit dem sich für ψ 0,01 ergibt. Mit anderen Worten: im Bereich $0 < v_V^{-1} < v_{V(grenz)}^{-1}$ ist der Einfluß der Längsdiffusion auf $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ kleiner als 1% (vgl. Abb. 16). Für größere Werte von v_V^{-1} sollten die Meßpunkte mehr und mehr nach "unten" von den jeweiligen Geraden abweichen. Weil nämlich die Konzentration des Reaktanten am Eingang der Reaktionszone größer ist als am Ende, diffundiert er so, daß sich Diffusionsgeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit addieren. Dadurch bleibt der Umsatz hinter dem "Sollwert" zurück und zwar naturgemäß umso mehr, je kleiner die Strömungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit ist. Demnach dürfte sich im Falle der "isobaren Kinetik" (p_{AC}^{o} = const.) nicht ein Diagramm mit Geraden verschiedener Steigung ergeben, sondern eins von der in Abb.16 dargestellten Art, also eine Kurve mit einer für hinreichend große Strömungsgeschwindigkeiten von p_{AC}^{o} unabhängigen Steigung. Eingehende theoretische und experimentelle Untersuchungen über Diffusionserscheinungen bei der heterogenen Parawasserstoff-Umwandlung bestätigen das vollauf [28, 31].

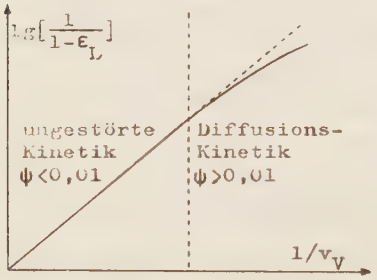


Abb. 16: Zur Längsdiffusion

Unsere Ergebnisse ordnen sich jedoch in diesen Rahmen nicht ein: Auch im Bereich $\psi < 0{,}01$ - in den Diagrammen 1a bis 3a (Abb. 12, S. 35 und Abb. 14, S. 37) sind die "Grenz-Stellen" durch vertikale, gestrichelte Linien markiert - weichen die Steigungen der Geraden deutlich voneinander ab. Die Längsdiffusion scheidet nach dem eben gesagten als Ursache dafür aus.

Daß die Meßpunkte auch im Bereich $\psi > 0{,}01$ dem Verlauf einer Geraden folgen, und nicht die erwartete Tendenz nach "unten" zeigen, hat zwei Gründe: Einmal können Abweichungen von 1% noch nicht sicher erfaßt werden, auch nicht systematische. Dazu müßten sich die zufälligen Fehler noch besser unterdrücken lassen. Wenn wir dementsprechend den Einfluß der Längsdiffusion als vernachlässigbar betrachten, so lange er 2% nicht übersteigt, so läuft das darauf hinaus, daß sich $v_{V(grenz)}^{-1}$ jeweils um den Faktor $\sqrt{2} = 1{,}4$ verschiebt.

Der zweite, und wichtigere Grund liegt darin, daß der tatsächliche Einfluß der Längsdiffusion wesentlich geringer ist als es aus den in der Tabelle angegebenen Werten der Kennzahl hervorgeht. Bei der Abschätzung des zur Berechnung von ψ benötigten freien Querschnitts der Reaktionszone (s.Kap.8.1, S.61) haben wir nicht berücksichtigt (weil sich das auch nur annähernd genau gar nicht in Rechnung stellen läßt), daß auch P o r e n den Querschnitt effektiv versperren können, wenn sie nämlich sehr eng und nur einseitig offen sind oder wenn ihre "Achse" quer zur Strömungsrichtung liegt. Diese Poren tragen also zwar nach unserer Abschätzung, aber nicht (bzw. nur bedingt) de facto zum freien Querschnitt bei: der tatsächliche Wert von q_f ist kleiner, damit sind es auch die wirklichen Werte von ψ und ein Einfluß der Längsdiffusion ist erst bei größerem $v_{V(grenz)}^{-1}$ als dem in Tabelle und Diagramm angegebenen zu erwarten.

[Im Diagramm 4a (Abb.14, S.37), das speziell aus diesem Grunde für die Wiedergabe ausgewählt wurde, scheint sich eine durch Längsdiffusion bedingte Abweichung der Meßpunkte vom Verlauf der Geraden anzudeuten. Ausgesprochen signifikant ist diese Abweichung freilich nicht, auch könnte sie andere Gründe haben (s.S.46). Aber es ist immerhin auffallend, daß gerade zu dieser Meßreihe die größten ψ-Werte gehören (vgl.Tab.1).]

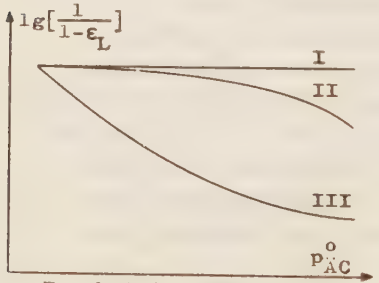
Für die P o r e n diffusion gilt - mit Einschränkung - das gleiche: eine gewisse Beeinflussung der Reaktionskinetik ist nicht auszuschließen. Wesentlich kann sie jedoch nicht sein.

Da die quantitative Abschätzung des Einflusses allenfalls bei Kenntnis der Porenverteilung möglich und auch dann noch recht unsicher wäre, begnügen wir uns hier mit einer mehr qualitativen Argumentation.

Eine raumbeständige Reaktion 1. Ordnung behält diese Ordnung bei, wenn der Reaktionsablauf durch zu langsame Porendiffusion gehemmt wird, denn bei Raumbeständigkeit gilt:

$$n_{Diff.} = \frac{n+1}{2} \quad (n = \text{"wahre" Ordnung}).$$

Bei kleinem Anfangsdruck des Reaktanten können wir die Reaktion auch in unserem Fall als raumbeständig ansehen, zumal wenn zudem noch der Umsatz gering ist (hohe Strömungsgeschwindigkeit). Wenigstens unter diesen Bedingungen sollte demnach eine merkliche Abweichung von der 1. Ordnung nicht auftreten, d.h. $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ (und damit ε_L selbst) müßte praktisch unabhängig von p^o_{AC} sein, was nicht beobachtet wird (s.Abb. 17).



I bei 1. Ordnung
II bei Porendiffusion
III experimentell

Abb. 17: Zur Porendiffusion

Wenn nun beim Übergang zu höheren Anfangsdrucken der Volumeneffekt tatsächlich eine wesentliche Bedeutung für die Transportprozesse in den Poren erlangt[x)], dann sollten die Meßpunkte einer Kurve vom Typ II (Abb.17) folgen (nichtisobare Kinetik) bzw. einer Kurve von der in Abb. 16 dargestellten Art (isobare Kinetik) - immer vorausgesetzt, daß die Störung der "wahren" Kinetik ausschließlich oder überwiegend auf (zu langsamer) Porendiffusion beruht und die "wahre" Kinetik von 1. Ordnung ist.

---

x) was wir für $p^o_{AC} < 40$ Torr - und höhere Werte kommen bei unseren Messungen nicht vor - nicht für wahrscheinlich halten, weil ja bei Zunahme von p^o_{AC} ε_L abnimmt, so daß der Volumeneffekt stets unter + 3% liegt.

Die Porendiffusion führt nämlich dazu, daß man (bei 1. Ordnung der ungestörten Kinetik) statt der Geschwindigkeitskonstanten k' eine Geschwindigkeits-"Konstante" k'_{exp} mißt, die gegeben ist durch

$$k'_{exp} = f_N \cdot k', \qquad \langle 36 \rangle$$

wo f_N der sogen. Nutzungsgrad ist, der die Konzentrationsverteilung des Reaktanten in der Pore beschreibt oder, besser gesagt, von dieser abhängt [31, 32]. Die Theorie sagt für nichtraumbeständige Reaktionen, die unter Volumenvergrößerung ablaufen, eine Abnahme des Nutzungsgrades mit dem Volumenzuwachs voraus und damit - nach <32> und <36> - letztlich eine (Diffusions-)Kinetik, wie sie oben auseinandergesetzt wurde (Abb.16, Abb.17 - Kurve II).

Würde das "kinetische Bild" wesentlich durch eine diffusionsbedingte Reaktionshemmung in den Poren bestimmt sein, so sollte sich das eigentlich auch in der unterschiedlichen Wirkung zweier Katalysatoren bemerkbar machen, die sich in ihrer spezifischen Oberfläche so sehr unterscheiden, wie Al_2O_3 und $MgSO_4$ (s.S.20) [32].

Wir kommen also alles in allem zu dem Ergebnis, daß ein geringer Einfluß von Längs- und Porendiffusion auf die Kinetik nicht bei allen Messungen ausgeschlossen werden kann, daß aber damit die Abweichung von der ersten Ordnung nicht zu erklären ist, und zwar auch qualitativ nicht.

6.3 Rückreaktion

Es wurde schon an anderer Stelle (S. 31) erwähnt, daß die Synthesegeschwindigkeit wegen der Lage des Gleichgewichts [x] bei unseren Reaktionstemperaturen vernachlässigt werden darf. Wenn anders, müßte sich die Kinetik bei 280 °C deutlich von der bei 430 °C (niedrigste und höchste Reaktionstemperatur) unterscheiden. Das ist nicht der Fall. Außerdem müßten die

x) Detaillierte Angaben dazu finden sich in Abschnitt 8.2, S. 62.

Meßpunkte wieder Kurven der in Abb. 16 und 17 (II) dargestellten Art folgen, wenn mit zunehmendem Reaktionsfortschritt (Annäherung an das Gleichgewicht) der Umsatz allmählich hinter dem bei 1. Ordnung zu erwartenden Wert zurückbleibt.

Wir haben trotzdem, um auch eine quantitative Untersuchung in dieser Richtung vornehmen zu können, <24> (S.31) (Rückreaktion) entsprechend <22> integriert. Von einigen Korrekturtermen für Nichtraumbeständigkeit und Druckabfall im Reaktor abgesehen, ergibt sich die schon von NÖLLER und WOLFF [21, 23] angegebene Beziehung, mit der aber eine Deutung in unserem Fall auch nicht annähernd möglich ist.

6.4 Adsorption

Als Ausgangspunkt für die Auswertung der Meßdaten und bis hierher auch für die Diskussion diente die Gleichung $r_{\ddot{A}C} = k' \cdot p_{\ddot{A}C}$ <23> (S.30). Sie bot sich u.a. wegen des nach WOLFF [21, 23] für die Synthese geltenden Geschwindigkeitsgesetzes $r_{\ddot{A}C} = k'' \cdot p_{\ddot{A}L} \cdot p_{HCl} - k' \cdot p_{\ddot{A}C}$ an, aus dem sie nach Vorzeichenänderung (Übergang von Synthese zu Eliminierung) und bei Vernachlässigung der Geschwindigkeit der Synthese gegenüber derjenigen der Spaltung ($k'' \cdot p_{\ddot{A}L} \cdot p_{HCl} << k' \cdot p_{\ddot{A}C}$) hervorgeht.

Neben der Arbeit von WOLFF, der seine Messungen mit einer statischen Apparatur durchführte, indem er - wie üblich-- die Druckänderung bei (e i n i g e n) verschiedenen Temperaturen verfolgte, haben wir aber auch die weiterführenden Untersuchungen von LETTERER [24] bereits erwähnt und auf die Abweichung der Ergebnisse beider Autoren kurz hingewiesen.

LETTERER untersucht die Addition (von Äthylen- und Chlorwasserstoff zu Äthylchlorid) in einer Strömungsapparatur, wobei er den Umsatz mit Hilfe eines thermoelektrischen Strömungsmessers in d i r e k t e r Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt, die dabei k o n t i n u i e r l i c h variiert wird. Auf diese Weise findet er ein zweites Maximum des Um-

satzes mit der Temperatur, das WOLFF (ein Maximum) bei seiner Technik kaum bemerken konnte, und dieser Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit führt ihn zu folgendem Schluß: ein Ansatz zweiter Ordnung für die Addition und ein Ansatz erster Ordnung für die Eliminierung kann zumindest nicht generell (d.h. bei allen Temperaturen) richtig sein. Die Ergebnisse (Doppelmaximum) lassen sich aber deuten, wenn man annimmt, daß man sich bei den verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Bereichen der jeweiligen Adsorptionsisotherme befindet.

Wenn Adsorptionsmessungen für die in Betracht kommenden Gase an den verwendeten Katalysatoren nicht vorliegen, ist man bei der Suche nach dem "geeigneten" Adsorptionsgesetz auf Probieren angewiesen.

Meist erweist sich - jedenfalls im Hinblick auf kinetische Fragestellungen - die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme als ausreichende Näherung, insbesondere dann, wenn die Reaktionstemperatur wesentlich über den Siedepunkten der Reaktionspartner liegt, so daß die physikalische Adsorption (multimolekulare Bedeckung) gegenüber der Chemisorption (monomolekulare Bedeckung) praktisch vollständig zurücktritt. Diese Bedingung ist gegeben.

Mit folgenden Annahmen - und soweit wir finden nur mit diesen - gelingt unter Bezug auf das Langmuir'sche Adsorptionsgesetz eine Deutung der Meßergebnisse:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Bedekkung der Kontaktoberfläche mit Athylchlorid ($r_{\ddot{A}C} = k \cdot \Theta_{\ddot{A}C}$).
2. Die Adsorptionskoeffizienten $b_{\ddot{A}C}$ und b_{HCl} unterscheiden sich nicht wesentlich.

Wir betrachten hier zunächst beide als gegebene Voraussetzungen.[x)]

Dann gilt: <37>

$$r_{\ddot{A}C} = k \cdot \Theta_{\ddot{A}C} = \frac{k' \cdot p_{\ddot{A}C}}{1 + b_{\ddot{A}C} \cdot p_{\ddot{A}C} + b_{\ddot{A}L} \cdot p_{\ddot{A}L} + b_{HCl} \cdot p_{HCl} + b_{He} \cdot p_{He}}$$

x) Im Einzelnen wird darauf später (s.S. 57) noch zurückzukommen sein.

mit $k' = k \cdot b_{\ddot{A}C}$. <38>

Man wird nun weiter $b_{\ddot{A}L}$, $b_{He} \simeq 0$ voraussetzen dürfen. Wir wollen jedoch vorläufig davon absehen, da diese Frage hinsichtlich der Kinetik in unserem Fall gänzlich ohne Belang ist und erst bei der Berechnung k' akut wird.

p_{He} ändert sich nämlich im Verlaufe einer Messung nur unmerklich, so daß wir $1 + b_{He} \cdot p_{He} = \text{const.} = K$ setzen können. Ferner gilt aus stöchiometrischen Gründen stets: $p_{\ddot{A}L} = p_{HCl}$, so daß wegen $b_{\ddot{A}L} \cdot p_{\ddot{A}L} + b_{HCl} \cdot p_{HCl} = (b_{\ddot{A}L} + b_{HCl}) \cdot p_{\ddot{A}L} = b' \cdot p_{\ddot{A}L}$ eine Unterscheidung zwischen $b_{\ddot{A}L}$ und b_{HCl} in diesem Zusammenhang sinnlos ist.

Mit

$$r_{\ddot{A}C} = \frac{k' \cdot p_{\ddot{A}C}}{K + b_{\ddot{A}C} \cdot p_{\ddot{A}C} + b' \cdot p_{\ddot{A}L}} \qquad \langle 39 \rangle$$

erhält man

$$\frac{1}{r_{\ddot{A}C}} = \frac{K}{k'} \cdot \frac{1}{p_{\ddot{A}C}} + \frac{b_{\ddot{A}C}}{k'} + \frac{b'}{k'} \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad , \qquad \langle 40 \rangle$$

denn es gilt, wie leicht einzusehen (Stöchiometrie),

$$p_{\ddot{A}C} = p^{o}_{\ddot{A}C} \cdot (1-\varepsilon) \cdot \vartheta \; ; \quad p_{\ddot{A}L} = p^{o}_{\ddot{A}C} \cdot \varepsilon \cdot \vartheta \quad ,$$

wo $\vartheta = \vartheta(p'_g, p^{o}_{\ddot{A}C}, \varepsilon)$ ein Korrekturfaktor ist, der den Druckabfall und die Volumenzunahme berücksichtigt (s. <26>, S. 31) und demnach in beiden Fällen der gleiche sein muß, so daß $p_{\ddot{A}L}/p_{\ddot{A}C} = \varepsilon/(1-\varepsilon)$.

Die Integration von $1/r_{\ddot{A}C}$ über ε entsprechend <22> (S. 30) führt auf eine Summe von drei Integralen:

$$\frac{\tau}{F_{\ddot{A}C}} = \int_0^{\varepsilon_L} \frac{d\varepsilon}{r_{\ddot{A}C}} = \frac{K}{k'} \cdot \int_0^{\varepsilon_L} \frac{d\varepsilon}{p_{\ddot{A}C}} + \frac{b_{AC}}{k'} \cdot \int_0^{\varepsilon_L} d\varepsilon + \frac{b'}{k'} \cdot \int_0^{\varepsilon_L} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\, d\varepsilon \qquad \langle 41 \rangle$$

Wegen des ersten sei auf S. 31 ff verwiesen, die beiden anderen lassen sich ohne Schwierigkeit ausführen.

Mit <31> (S. 33) ergibt sich aus <41>:

$$0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot k' \cdot v_V^{-1} = [\gamma \cdot X_1 \cdot K + X_2 b' \cdot p^o_{\ddot{A}C}] \cdot \lg[1/(1-\varepsilon_L)] + \\ + 0{,}434 \cdot X_2 (b_{\ddot{A}C} - b') \cdot p^o_{\ddot{A}C} \cdot \varepsilon_L - \gamma \cdot X_2 \cdot 0{,}434 \cdot p^o_{\ddot{A}C} \cdot \varepsilon_L \cdot p_g^{-1} , \qquad \langle 42 \rangle$$

wo

$$\gamma = 1 - \frac{\Delta p}{2 p_g} ; \quad X_1 = \frac{p_g + \Delta p + p^o_{\ddot{A}C}}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot p^o_{\ddot{A}C}} ; \quad X_2 = \frac{p_g}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot p^o_{\ddot{A}C}} .$$

Der besseren Übersichtlichkeit wegen nehmen wir für die weitere Diskussion den Druckabfall Δp und den Anfangsdruck (des Äthylchlorids) $p^o_{\ddot{A}C}$ als vernachlässigbar gegen den Gesamtdruck p_g an.

Mit $\gamma \simeq 1$, $X_1 \simeq 1$, $X_2 \simeq 1$ und unter Vernachlässigung des letzten Terms wird aus <42>:

$$0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot k' \cdot v_V^{-1} = (K + b' \cdot p^o_{\ddot{A}C}) \cdot \lg[1/(1-\varepsilon_L)] + \\ + 0{,}434 (b_{\ddot{A}C} - b') p^o_{\ddot{A}C} \cdot \varepsilon_L \qquad \langle 43 \rangle$$

Man sieht nun sofort, daß sich beim Auftragen von $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ gegen $1/v_V$ Geraden mit der vom Anfangsdruck abhängigen Steigung

$$A = \frac{0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot k'}{K + b' \cdot p^o_{\ddot{A}C}} \qquad \langle 44 \rangle$$

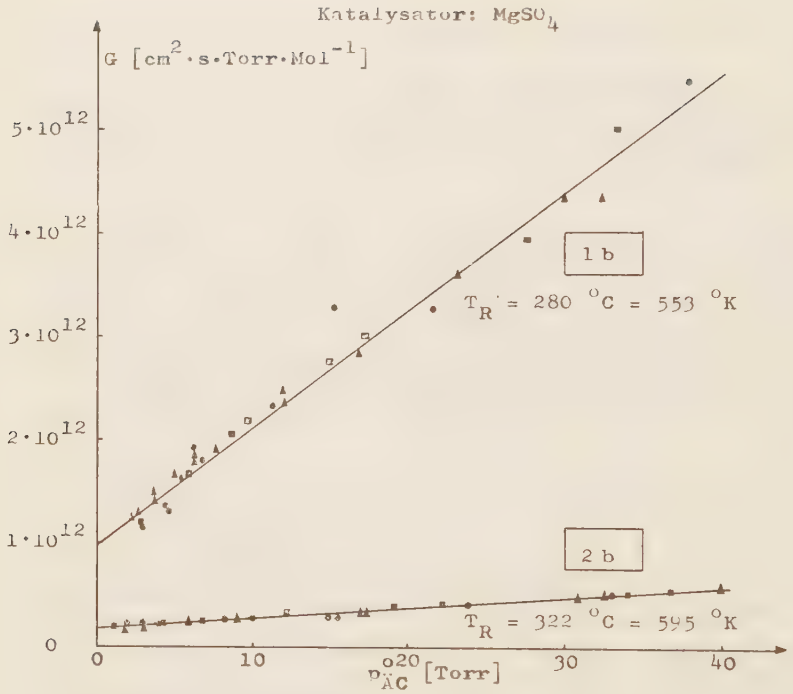
ergeben müssen, wenn der Unterschied von $b_{\ddot{A}C}$ und b' innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, so daß auf der rechten Seite von <43> nur der erste Term zu berücksichtigen bleibt.

Für die Überprüfung dieser Beziehung empfiehlt sich eine Umformung:

$$0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot A^{-1} = (b'/k') \cdot p^o_{\ddot{A}C} + K/k' . \qquad \langle 45 \rangle$$

Andererseits folgt aus <43> wieder mit der Annahme $b' \simeq b_{\ddot{A}C}$

$$\frac{0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S}{v_V} \cdot \frac{1}{\lg[1/(1-\varepsilon_L)]} = (b'/k') \cdot p^o_{\ddot{A}C} + K/k' . \qquad \langle 46 \rangle$$


Katalysator: $MgSO_4$
G [$cm^2 \cdot s \cdot Torr \cdot Mol^{-1}$]
$5 \cdot 10^{12}$
$4 \cdot 10^{12}$
$3 \cdot 10^{12}$
$2 \cdot 10^{12}$
$1 \cdot 10^{12}$
0
1 b
T_R = 280 °C = 553 °K
2 b
T_R = 322 °C = 595 °K
0
10
30
40
p^{o20}_{AC} [Torr]

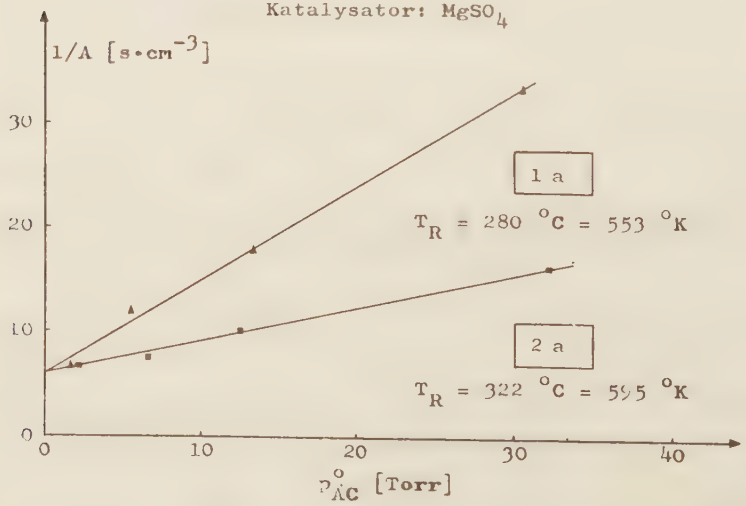
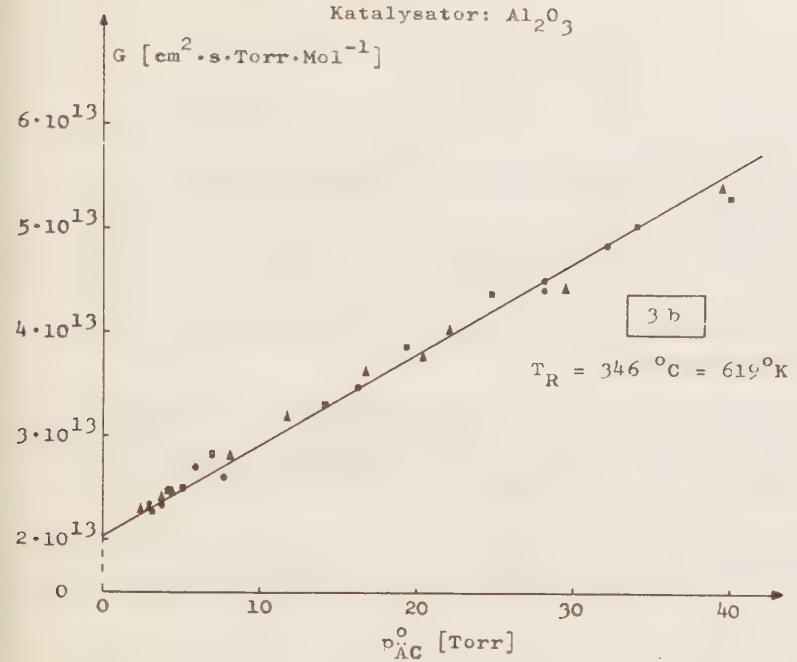

Katalysator: $MgSO_4$
1/A [$s \cdot cm^{-3}$]
30
20
10
0
1 a
T_R = 280 °C = 553 °K
2 a
T_R = 322 °C = 595 °K
0
10
20
30
40
p^{o}_{AC} [Torr]

Abb. 18


Katalysator: Al_2O_3
G [$cm^2 \cdot s \cdot Torr \cdot Mol^{-1}$]
$6 \cdot 10^{13}$
$5 \cdot 10^{13}$
$4 \cdot 10^{13}$
$3 \cdot 10^{13}$
$2 \cdot 10^{13}$
0
0
10
20
30
40
p^o_{AC} [Torr]
3 b
T_R = 346 °C = 619°K

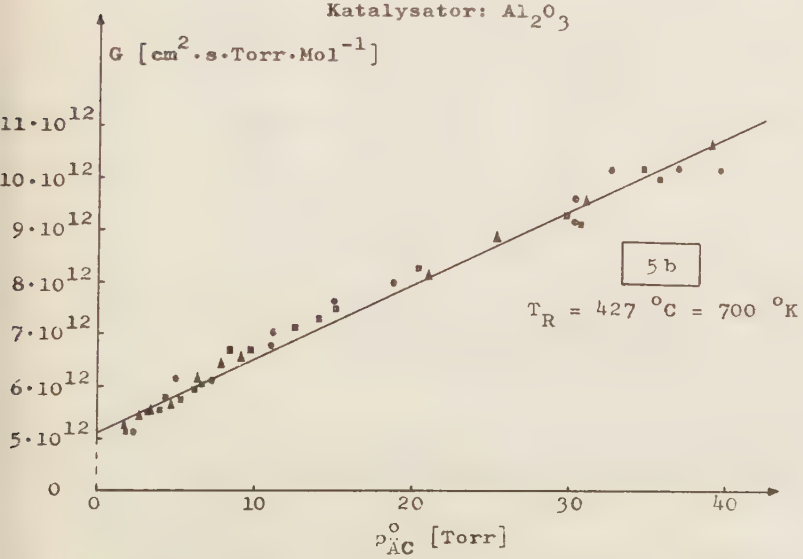

Katalysator: Al_2O_3
G [$cm^2 \cdot s \cdot Torr \cdot Mol^{-1}$]
$11 \cdot 10^{12}$
$10 \cdot 10^{12}$
$9 \cdot 10^{12}$
$8 \cdot 10^{12}$
$7 \cdot 10^{12}$
$6 \cdot 10^{12}$
$5 \cdot 10^{12}$
0
0
10
20
30
40
p^o_{AC} [Torr]
5 b
T_R = 427 °C = 700 °K

Abb. 19

Demnach bieten sich zwei Möglichkeiten für die Überprüfung:

1. "Isobare Kinetik" (gemäß <45>).
   Aus den Diagrammen "$\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ gegen $1/v_V$" werden die Geradensteigungen abgelesen. Die Kehrwerte werden gegen den Parameter p^o_{AC} aufgetragen. Dabei müssen sich erneut Geraden ergeben.

2. "Nichtisobare Kinetik" (gemäß <46>).
   Es wird anders als früher nicht $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$, sondern der Kehrwert des Logarithmus gegen p^o_{AC} aufgetragen. Dabei müssen sich Geraden ergeben.

Das ist tatsächlich der Fall, wie die Diagramme auf den folgenden Seiten zeigen. Die Bezeichnung (Nummerierung) stimmt mit der früheren (S.34 - 38) überein. Als Ordinaten wurden 1/A bzw.

$$G = \frac{0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S}{v_V} \cdot \frac{1}{\lg[1/(1-\varepsilon_L)]}$$

verwendet.

Im letzteren Fall lassen sich nach <45, 46> aus Steigung und Achsenabschnitt direkt die Konstanten k' und b' ermitteln (wenn man $K = 1 + b_{He} \cdot p_{He}$ gleich 1 setzt).

Mit $R = 6{,}24 \cdot 10^4 [cm^3 \cdot Torr \cdot grad^{-1} \cdot Mol^{-1}]$ und

$[T_{Zi}]$	$= {}^oK$	$[A]$	$= cm^3 \cdot s^{-1}$
$[S]$	$= cm^2$	$[p^o_{AC}]$	$=$ Torr
$[v_V]$	$= cm^3 \cdot s^{-1}$	$[K]$	$= 1$

wird $[0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot v_V^{-1}$ (oder $A^{-1})] = cm^2 \cdot s \cdot Torr \cdot Mol^{-1}$ und man erhält k' und b' in den Einheiten $[k'] = Mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}\ Torr^{-1}$, $[b'] = Torr^{-1}$.

Bemerkenswert ist schließlich noch, daß die so ermittelten Konstanten k', b' für Al_2O_3 und $MgSO_4$ als Katalysatoren[x)]

x) Mit $CaCl_2$ waren wegen der geringen Aktivität dieses Katalysators und weil sich in dem engen Reaktionsrohr die Katalysatormenge nicht beliebig steigern ließ, Messungen in einem genügend breiten Temperaturbereich nicht möglich (bei 460 °C beginnt bereits die Homogenreaktion!).

Temperaturgesetzen der Form

$$k' = k'_o \cdot e^{-q_s/RT} \quad ; \quad b' = B \cdot e^{\lambda/RT} \qquad \langle 47 \rangle$$

genügen (s.S. 56).

Die "scheinbare" Geschwindigkeitskonstante k' ist mit der "wahren" verknüpft durch $k' = k \cdot b_{\ddot{A}C}$ (<38>, S. 50), und wenn wir auch hier wieder $b_{\ddot{A}C} = b'$ setzen, gilt wegen <47>

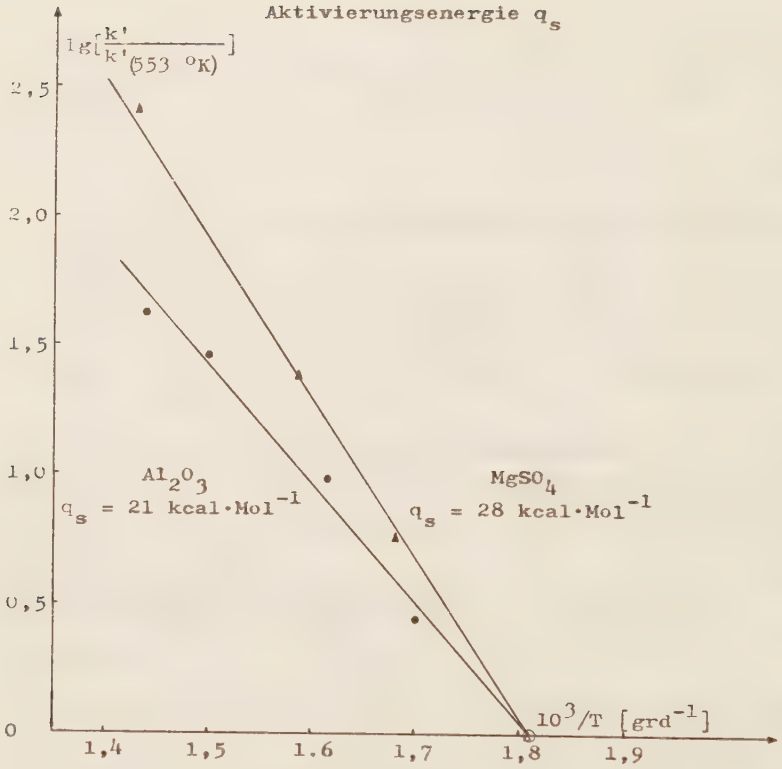
$$k = \frac{k'_o}{B} \cdot e^{-(q_s+\lambda)/RT} = k_o \cdot e^{-q/RT} \qquad \langle 48 \rangle$$

mit $k_o = k'_o \cdot B^{-1}$ als Häufigkeitsfaktor[x] und $q = q_s + \lambda$ als "wahrer" Aktivierungsenergie.

Katalysator	T_R [°K]	k' [Mol/cm²·s·Torr]	b' [Torr^{-1}]	q_s [kcal/Mol]	λ [kcal/Mol]	k_o [Mol/cm²·s]
$MgSO_4$	553	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	$11{,}2 \cdot 10^{-2}$	28	8	$1{,}1 \cdot 10^{3}$
	595	$5{,}7 \cdot 10^{-12}$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$			
	630	$24 \cdot 10^{-12}$	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$			
	700	$250 \cdot 10^{-12}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$			
Al_2O_3	553	$4{,}8 \cdot 10^{-15}$	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$	21	5	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
	588	$13{,}2 \cdot 10^{-15}$	$6{,}2 \cdot 10^{-2}$			
	619	$49{,}0 \cdot 10^{-15}$	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$			
	666	$138 \cdot 10^{-15}$	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$			
	700	$196 \cdot 10^{-15}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$			
$CaCl_2$	687	$3 \cdot 10^{-15}$ (unsicher)	$2 \cdot 10^{-3}$ (unsicher)	--	-	---

Tab. 2

x) Der Zahlenwert von k_o ist damit ersichtlich unabhängig von der Annahme $K\ (= 1 + b_{He} \cdot p_{He}) = 1$.



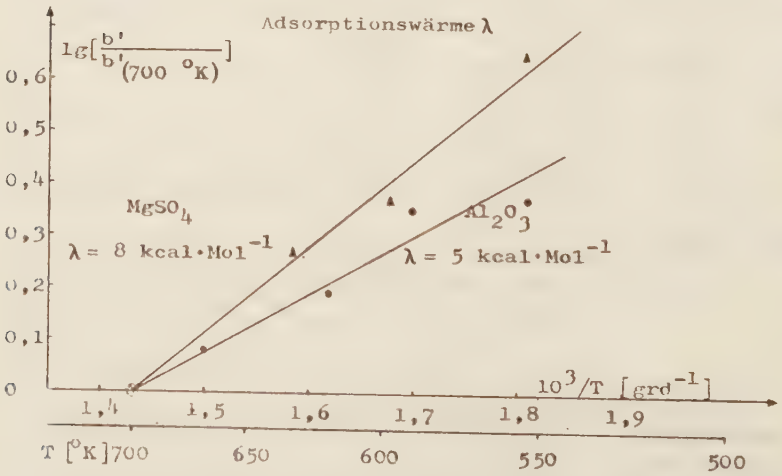


Abb. 20 (die Temperaturskala gilt für beide Diagramme)

6.5 Abschließende Bemerkungen, Mechanismus

Mit zwei Annahmen - und, wenn man die Adsorption der Reaktionsteilnehmer in Form der Langmuir-Isotherme in Rechnung stellt, nur mit diesen - sind die Meßergebnisse verträglich. Darüber hinaus erweisen sich alle aus ihnen fließenden Folgerungen, soweit sie einer Überprüfung zugänglich sind, als verifizierbar (s. insbes. Abb. 18, 19).

Wir kommen zunächst auf die zweite dieser Annahmen (nämlich: $b_{AC} = b_{AL} + b_{HCl}$) als die minder gut begründete, als die m.a.W. nicht durch unabhängige andere Untersuchungen bestätigte oder doch wahrscheinlich gemachte, zurück. Sie ist nach <43> (S. 51) notwendig zum Verständnis der (experimentell gefundenen) Proportionalität zwischen $lg[1/(1 - \varepsilon_L)]$ und $1/v_V$.

Einerseits spricht gegen sie, daß sie für verschiedene Katalysatoren und verschiedene Temperaturen als erlaubt vorausgesetzt werden muß, auf der anderen Seite ist es aber plausibel, daß sich bei hinreichend hohen Temperaturen ein Unterschied der Adsorptionskoeffizienten mehr und mehr verwischt. Es bleibt also die Frage: sind Temperaturen von 280° C und darüber in diesem Sinne hinreichend groß.

Einer ins einzelne gehenden Abwägung aller Für und Wider haftet zu sehr der Charakter des Spekulativen an, solange nicht die Ergebnisse von direkten Sorptionsmessungen vorliegen, auf deren Notwendigkeit schon LETTERER [24] hingewiesen hat, weil man dann auch Anhaltspunkte dafür hätte, ob und wie die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme im vorliegenden Fall modifiziert oder gar durch ein anderes Adsorptionsgesetz ersetzt werden muß. Allerdings ist dabei der insbesondere von SCHWAB immer wieder geltend gemachte Einwand zu bedenken, daß die die Sorption im allgemeinen bewirkenden Zentren nicht notwendig identisch sein müssen mit denen, die katalytisch aktiv sind.

Nun ist andererseits aber die Bedingung $b_{\ddot{A}C} \cong b_{HCl} + b_{\ddot{A}L}$ gar nicht so scharf zu stellen wie es in eben dieser Formulierung den Anschein erweckt. Ja, man ist bis zu Umsätzen von immerhin fast 40% sogar gänzlich unabhängig von irgendeiner Annahme über die Adsorptionskoeffizienten (und muß bis zu Umsätzen von rund 55% nur Übereinstimmung in der Größenordnung fordern). Im Bereich $0 \leq \varepsilon_L \leq 0{,}4$ läßt sich nämlich $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ durch $0{,}525 \cdot \varepsilon_L$ approximieren, ohne daß der Fehler an irgend einer Stelle größer wäre als 5% (5% für $\varepsilon_L = 0{,}2$)[x]!

Macht man davon in <43> (S. 51) Gebrauch, so ergibt sich:

$$\frac{0{,}434 \cdot R \cdot T_{Zi} \cdot S \cdot k'}{v_V} = (K + b \cdot p^{\circ}_{\ddot{A}C}) \cdot \lg[1/(1-\varepsilon_L)]$$

mit $b = 0{,}175 \cdot b' + 0{,}825 \cdot b_{\ddot{A}C}$,

also (bei konstantem Anfangsdruck) Proportionalität von $1/v_V$ und $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ unabhängig von jedweden relativen Größenbeziehungen zwischen den Adsorptionskoeffizienten.

Es erscheint sinnvoll, den Bereich $\varepsilon_L > 40\%$ aus den weiteren Betrachtungen auszuklammern, weil eine erst noch als richtig zu beweisende Annahme dadurch entbehrlich wird, und die Beschränkung auf kleinere Umsätze insofern keine schwerwiegende ist, als die Kinetik ja bereits für diese alle früher als wesentlich bzw. charakteristisch herausgestellten Merkmale aufweist.

Unter Bezugnahme auf Umsätze bis zu 40% läßt sich dann hinsichtlich der ersten Annahme ohne jede zusätzliche Einschränkung sagen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Bedeckung des Katalysators mit Äthylchlorid sein muß ($r_{\ddot{A}C} = k \cdot \Theta_{\ddot{A}C}$).

Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit den Vorstellungen, die man aufgrund rein mechanistischer Studien über

x) Man vgl. dazu die beiden Ordinaten ε_L und $\lg[1/(1-\varepsilon_L)]$ in den Abb. 12, 14 (S. 35, 37)!

die Kontakteliminierung von Chlorwasserstoff aus Äthylchlorid (bzw. Alkylchloriden allgemein) gewonnen hat [1 - 11] oder - andersherum - es bestätigt sie.

Nach diesen Vorstellungen besteht die Elementarreaktion in der Spaltung des einzelnen Moleküls nach vorangegangener Zwei-Punkt-Adsorption, wie sie schon ziemlich früh von SCHWAB und KARATZAS [13] postuliert worden war, also nicht etwa in der Reaktion zweier adsorbierter Molekeln oder einer adsorbierten mit einer in der Gasphase befindlichen. Es ist plausibel, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dann proportional der Bedekkung des Katalysators mit den zu spaltenden Molekülen (im aktivierten Zwischenzustand) ist.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Mit einer Strömungsapparatur wurde die Kinetik der Kontakteliminierung von Chlorwasserstoff aus Äthylchlorid an drei Katalysatoren ($MgSO_4$, Al_2O_3, $CaCl_2$) im Temperaturbereich von 280 °C bis 430 °C untersucht.

Als Reaktor wurde zur Vermeidung von Diffusionseffekten - abweichend von der sonst üblichen Praxis - ein extrem enges Glasrohr verwendet (Ø = 2,5mm), über dessen Querschnitt sich der Katalysator g l e i c h m ä ß i g verteilt.

Anfangsdruck (des Reaktanten) und Umsatz wurden gaschromatographisch ermittelt (Fraktometer: Perkin Elmer 116 E). Um den Volumeneffekt in erträglichen Grenzen zu halten, was im Hinblick auf die quantitative rechnerische Auswertung unumgänglich ist, war der Reaktant sehr stark mit einem inerten Trägergas (Helium) zu verdünnen (max. Konzentration 5 Mol%).
Mit dem angegebenen Strömungssystem läßt sich das Mischungsverhältnis so konstant halten, daß Schwankungen selbst chromatographisch nicht nachweisbar sind.

Bei den Messungen wurden zwei Wege beschritten: Variation der Verweilzeit bei unverändertem Anfangsdruck, Variation des Anfangsdruckes bei konstanter Verweilzeit. Beide Verfahren führen - was nicht grundsätzlich der Fall zu sein braucht - hinsichtlich der Kinetik zum gleichen Ergebnis.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist nicht proportional dem Druck des Reaktanten. Sie zeigt vielmehr eine Druckabhängigkeit, wie sie durch das Langmuir'sche Adsorptionsgesetz vorgegeben wird, wenn zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und B e d e c k u n g s g r a d (bezogen auf den Reaktanten) ein proportionaler Zusammenhang besteht ($r_{\ddot{A}C} = k \cdot \Theta_{\ddot{A}C}$).

Um die Katalysatoren hinsichtlich ihrer Wirksamkeit miteinander vergleichen zu können, wurden ihre spezifischen Oberflächen (mit dem Sorptionsgerät Areatron von Leyboldt-Heraeus) gemessen (Werte s.S.20).

Als der mit Abstand aktivste Katalysator erweist sich $MgSO_4$: die auf die Oberflächeneinheit bezogenen Geschwindigkeitskonstanten liegen durchschnittlich um drei Zehnerpotenzen über den für Al_2O_3 und um nahezu fünf Größenordnungen über der für $CaCl_2$ gefundenen (s.Tab.S.55). Die unterschiedliche Aktivität der Oberflächen von $MgSO_4$ und Al_2O_3 liegt in dem noch wesentlich stärker ausgeprägten Unterschied der Häufigkeitsfaktoren begründet (6 Größenordnungen), denn $MgSO_4$ ist zugleich der Katalysator, für den die Aktivierungsenergie den höheren Wert besitzt (28 kcal/Mol gegenüber 21 kcal/Mol).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde außerdem die Adsorptionswärme des Äthylchlorids bestimmt. Sie liegt bei ca. 8 kcal/Mol ($MgSO_4$) bzw. 5 kcal/Mol (Al_2O_3).

8 ANHANG

8.1 Abschätzung des freien Reaktorquerschnittes q_f (zu S. 42).

Es darf angenommen werden, daß die (mittleren) Kornabstände in axialer und radialer Richtung übereinstimmen, daß also

$$L_{w(ahr)} = \mu \cdot L \qquad \text{<I>}$$

$$L_{w(ahr)} = \mu \cdot r \qquad \text{<II>}$$

$$\mu < 1$$

gilt, wobei L_w (L) und r_w (r) Länge und Radius des Zylinders sind, den die kompakte (aufgeschüttete) Substanz ausfüllt.

Aus <II> folgt

$$q_w = \mu^2 \cdot q, \qquad \text{<III>}$$

und daraus mit <I>

$$V_w = \mu^3 \cdot q \cdot L \qquad \text{<IV>}$$

Der freie Querschnitt ist gegeben durch

$$q_f = q - q_w = q \cdot (1-\mu^2) \qquad \text{<V>}$$

Mit $V_w = \frac{m}{\rho_w}$ ergibt sich aus <IV>

$$\mu^3 = \frac{m}{\rho_w \cdot q \cdot L}$$

und weiter mit <V> schließlich

$$q_f = q \cdot \left[1 - \left(\frac{m}{\rho_w \cdot q \cdot L}\right)^{2/3}\right]$$

q_f freier Querschnitt der Reaktionszone
q Gesamtquerschnitt der Reaktionszone
ρ_w "wahre" Dichte des Katalysators
L_w Schütthöhe (= Länge der Reaktionszone)
m Masse des im Reaktor befindlichen Katalysators

Katalysator	ρ_w [g·cm^{-3}]	Querschnittsversperrung
$MgSO_4$	2,66	78%
Al_2O_3	3,90	61%
$CaCl_2$	2,51	53%

Tab. 3

8.2 Gleichgewichtskonstante, Umwandlungsgrad im Dissoziationsgleichgewicht (zu S. 31, 47).

K.E. HOMFELT [25, 26] gibt für die Gleichgewichtskonstante K_p als Funktion der Temperatur folgende Beziehung an:

$$\lg (K_p^{-1}) = \frac{17\,440}{4{,}575 \cdot T} - 6{,}885 \quad (K_p \text{ in at., } T \text{ in } ^oK) \qquad \langle I \rangle$$

Zur eingehenderen Begründung des in Abschnitt 6.3 (S.47) über die Vernachlässigbarkeit der Rückreaktion Gesagten, soll anhand dieser Beziehung der Umwandlungsgrad für das sich bei 280 °C einstellende Gleichgewicht berechnet werden. (280 °C ist die niedrigste, d.h. in diesem Zusammenhang "ungünstigste" Meßtemperatur).

Aus ⟨I⟩ ergibt sich

$$K_p \ (280\ ^oC) = 0{,}9854 \text{ at.} = 748{,}88 \text{ Torr.} \qquad \langle II \rangle$$

Andererseits gilt:

$$K_p = p_{\ddot{A}L} \cdot p_{HCl} \cdot p_{\ddot{A}C}^{-1}$$

Mit $p_{\ddot{A}C} = (1 - \varepsilon) \cdot p_{\ddot{A}C}^o$ und $p_{\ddot{A}L} = p_{HCl} = \varepsilon \cdot p_{\ddot{A}C}^o$ ergibt sich

$$K_p = \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon} \cdot p_{\ddot{A}C}^o \quad \text{und daraus weiter}$$

$$2\varepsilon = \sqrt{z(z+4)} - z \qquad \text{mit } z = K_p / p_{\ddot{A}C}^o \qquad \langle III \rangle$$

Die folgende Tabelle enthält die berechneten Werte des Dissoziationsgrades für einige Anfangsdrucke aus dem hier interessierenden Bereich (T = 280 °C).

$p_{\ddot{A}C}^o$ [Torr]	ε
1,5	≅ 100 %
3	99,5%
10	98,5%
20	97,5%
30	96,4%
40	95,2%

Tab.4

8.3 Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Geradensteigung bei "isobarer" Kinetik, Maß für die Aktivität des Katalysators	$[cm^3/s]$
B	Adsorptionskonstante	$[Torr^{-1}]$
$b_{ÄC}$, $b_{ÄL}$ b_{HCl}, b_{He}	Adsorptionskoeffizienten	$[Torr^{-1}]$
$ß$	Damköhler'sche Querdiffusionskennzahl	[1]
d	Durchmesser der Reaktionszone	[cm]
D	Diffusionskoeffizient	$[cm^2/s]$
Δp	Druckabfall am Katalysator	[Torr]
ε; ε_L	Umwandlungsgrad (laufender; gemessener)	[1]
f	relativer Eichfaktor	[1]
$f_{ÄC}$; $f_{ÄL}$	absolute Eichfaktoren	[Torr/cm]
$F^o_{ÄC}$; $F_{ÄC}$	Strömungsgeschwindigkeit (am Reaktoreingang; laufende)	[Mol/s]
G	definiert auf S. 54	$[cm^2 \cdot s \cdot Torr/Mol]$
$g_{ÄC}$; $g_{ÄL}$	absolute Eichfaktoren	[Mol/cm]
$h_{ÄC}$; $h_{ÄL}$	Peakhöhen	[cm]
k	Geschwindigkeitskonstante (wahre)	$[Mol/s \cdot cm^2]$
k'	Geschwindigkeitskonstante (scheinbare)	$[Mol/s \cdot cm^2 \cdot Torr]$
k_o	Häufigkeitsfaktor	$[Mol/s \cdot cm^2]$
L	Länge der Reaktionszone	[cm]
λ	Adsorptionswärme	[kcal/Mol]
$n_{ÄC}$; $n_{ÄL}$	Molzahlen	[Mol]
$p_{ÄC}$	laufender Partialdruck des Äthylchlorids	[Torr]
$p_{ÄL}$	laufender Partialdruck des Äthylens	["]
$p^o_{ÄC}$	Anfangsdruck des Äthylchlorids (Reaktoreingang)	["]
p_g	Gesamtdruck am Reaktorausgang (Atmosphärendruck)	["]
p'_g	laufender Gesamtdruck	["]
q; q_f	Querschnitt der Reaktionszone (gesamter; freier)	$[cm^2]$
q; q_s	Aktivierungsenergie (wahre; scheinbare)	[kcal/Mol]

R	Gaskonstante, $6{,}24 \cdot 10^4$	[$cm^3 \cdot Torr/grad \cdot Mol$]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[Mol/s]
$r_S; r_{\ddot{A}C}$	Reaktionsgeschwindigkeit (auf die Oberfläche bezogene)	[$Mol/s \cdot cm^2$]
S	Kontaktoberfläche (gesamte)	[cm^2]
$\theta_{\ddot{A}C}$	Bedeckungsgrad (bezogen auf Äthylchlorid)	[1]
v_V	Volumenströmungsgeschwindigkeit (bei Zimmertemperatur und Barometerdruck)	[cm^3/s]

8.4 Literaturverzeichnis

1.	P. Andréu, E. Bussmann, H. Noller, S.K. Sim	Z. Elektrochem. Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem. 66 (1962), Heft 8/9, S. 739
2.	H. Noller, H. Hantsche, P. Andréu	Angew. Chem. (Int. Edition), 3 (1964), Nr.8, S.584
3.	P. Andréu, E. Schmitz, H. Noller	Angew. Chem. 76 (1964), Nr.4, S. 184
4.	P. Andréu, E. Schmitz, H. Noller	Z. Phys. Chem. Neue Folge, 42 (1964), Nr.5/6, S. 270
5.	P. Andréu, M. Heunisch, E. Schmitz, H. Noller	Z. Naturf. 19b (1964), Nr.7, S.649
6.	H. Noller, W. Löw, P. Andréu	Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem. 68 (1964), Nr.7, S. 663
7.	P. Andréu, R. Letterer, W. Löw, H. Noller, E. Schmitz	Proc. Third Int. Congr. of Cat. Amsterdam, Juli 1964
8.	H. Noller, W. Löw, P. Andréu	Naturw. 51 (1964), Nr.9, S.211
9.	H. Noller, P. Andréu H. Hantsche	J. Cat. 4 (1965), S. 354
10.	O. Neufang	Diss., München, 1967
11.	H. Pines, C.N. Pillai	J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961), S. 2847
12.	H.G. Grimm, E. Schwamberger	Reunion internat. chim. physique Paris, 1928, S. 214
13.	G.-M. Schwab, A.Karatzas	J. Phys. Colloid Chem. 52 (1948), S. 1053
14.	E. Cremer, R. Baldt	Z. Naturf. 4a (1949), S. 337
15.	G.-M. Schwab, H. Noller	Z. Elektrochem. Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem. 58 (1954), S. 762
16.	H. Noller, K. Ostermeier	Z. Elektrochem. Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem. 63 (1959), Nr.2, S.191
17.	R. Kaiser	Chromatographie i.d. Gasphase IV, BI Hochschultaschenbücher 92/92a, 1965, S. 106
18.	G. Damköhler	"Der Chemie-Ingenieur", Bd.III/1, (1937), S.414
19.	R. Brdička	Grundlagen d. Phys. Chem., Dt.Verlag d. Wiss., 1965, S. 846

20. G.-M. Schwab	Z. Phys. Chem. Abt. A 171 (1934), S. 431
21. H. Wolff	Dissertation, München 1957
22. H. Noller, H. Wolff	Z. Phys. Chem., neue Folge 13, 3/4 (1957), S. 255
23. H. Noller, H. Wolff	Mitteilungsbl. d. Chem. Ges. i.d. DDR, Sonderheft Katalyse (1959), S. 232
24. R. Letterer	Dissertation, München 1964
25. K.E. Howlett	J. Chem. Soc. (1951), Teil I, S. 1409
26. K.E. Howlett	J. Chem. Soc. (1955), Teil II, S. 1784
27. D.H.R. Barton, A.J. Head R.J. Williams	J. Chem. Soc. (1951), Teil II, S. 2039
28. H. Kober	Dissertation, München 1964
29. G. Damköhler	Z. Elektrochem. 43/1 (1937), S. 382
30. T.H.Förster, K.H. Geib,	Ann. Phys. 20 (1934), S. 250
31. H. Noller, P. Andreu	Z. Phys. Chem., Neue Folge 36 (1963), S. 179
32. O. Neufang	Diplomarbeit, München 1962

Lebenslauf

Am 17. September 1934 wurde ich als zweites Kind des 1958 verstorbenen Rechtsanwaltes Dr. Walter Heinzelmann und seiner Ehefrau Adelheid, geb. Schott, in Leipzig geboren. Dort besuchte ich die Volksschule von 1941 bis zu unserer Übersiedelung in die oberfränkische Heimat meiner Mutter im Jahre 1943. Während des weiteren Volksschulbesuches in Lettenreuth/Ofr. erhielt ich Privatunterricht in Latein, so daß ich 1946 bei der Wiedereröffnung des Hum. Gymnasiums zu Coburg gleich in die zweite Klasse eintreten konnte. Von 1947 bis 1952 besuchte ich das Progymnasium in Königshofen/Grabfeld. Um die Reifeprüfung ablegen zu können, wechselte ich 1952 auf das Gymnasium zu Windsbach/Mfr. über, wo ich 1954 das Reifezeugnis erhielt.

Mit dem Studium begann ich im Wintersemester 1954/55 an der Ludwig-Maximilians-Universität München, wo ich mich zunächst - dem Wunsche meiner Eltern entsprechend - an der juristischen Fakultät immatrikulieren ließ, bevor ich mich im Wintersemester 1956/57 endgültig für das Studium der Physik entschied.

Die Vordiplom-Prüfung legte ich im Dezember 1959 ab. Im Sommer 1961 erhielt ich von Prof. Dr. G.-M. Schwab das Thema für eine Diplomarbeit. Nach deren Abschluß im Frühjahr 1964 legte ich die Diplomhauptprüfung ab.

Nach einjähriger Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der magnetischen Kernresonanz begann ich 1965 mit der vorliegenden Dissertation.

Seit 1964 bin ich außerdem am "Privat-Gymnasium Dr. Chmiel" in München im höheren Schuldienst tätig.